UEBER

HALOGENDERIVATE DES PSEUDOCUMOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWUERDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTAET

DER

UNIVERSITAET BASEL

VORGELEGT

UND DURCH DIESELBE ZUM DRUCK GENEHMIGT

AM 10. OKTOBER 1894

VON

CURT STROBEL,

AUS LENGEFELD IM SAECHS. VOGTL.

LEIPZIG

GUSTAV FOCK

1894.

Referent:

Prof. Dr. Rud. Nietzki.

Seiner

hochverehrten Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0039

Einleitung.

Die direkte Einwirkung der Halogene auf Trimethylbenzole, namentlich des Broms auf Mesitylen und Pseudocumol, sowie des Chlors auf Mesitylen ist schon Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen.

Von Fluor und Jodderivaten sind nur wenige bekannt und diese sind meist auf indirektem Wege dargestellt worden.

Auch über die Reaktionsfähigkeit des Chlors dem asymmetrischen Pseudocumol gegenüber ist bis jetzt nichts veröffentlicht und sind die uns bekannten Chlorpseudocumole durch Umlagerungen oder nach Sandmeyers Synthese aus Pseudocumidin, salpetriger Säure und Kupferchlorür gewonnen worden.

Vorliegende Arbeit behandelt diejenigen Substitutionsderivate des Pseudocumols, die durch direktes Chloriren desselben in der Kälte unter Jodzusatz und bei Siedehitze entstehen, sowie Chlorderivate, aus Chlorpseudocumidinen, durch Abspaltung der Amidogruppe erhalten.

Der letzte Theil der Arbeit beschäftigt sich mit der Einwirkung von CrO_2Cl_2 auf Pseudocumol und Hexamethylbenzol.

Den ersten Versuch der Einwirkung von Brom auf Pseudocumol, welches neben Mesitylen, Toluol, Benzol und o-, m-, p- Xylol in der Mitte dieses Jahrhunderts aus dem Steinkohlentheer isolirt wurde, machten im Jahre 1866 Beilstein und Kögler[1]). Das Pseudocumol von der Constitution $C_6H_3\overset{1.}{C}H_3\overset{3.}{C}H_3\overset{4.}{C}H_3$ bildet eine wasserklare, stark lichtbrechende, mit russender Flamme brennende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 166° siedet und das spec. Gewicht 0,861 besitzt. Vom Mesitylen unterscheidet es sich dadurch, dass es mit einem Molekül Brom ein bei 73° schmelzendes Monobromderivat und mit konzentrirter Schwefelsäure eine krystallinische Sulfosäure liefert. Letztere Eigen-

1) Ann. d. Chemie 137, 323.

schaft wird auch zur Reindarstellung des Pseudocumols benutzt. Wenn man ein Gemisch von Pseudocumol und Mesitylensulfonsäure im geschlossenen Rohr mit Salzsäure erhitzt, wird Mesitylensulfonsäure schon bei einstündigem Erhitzen auf 100° zersetzt, während Pseudocumolsulfonsäure erst bei einer andauernden Temperatur von 173—175° in Pseudocumol[1]) und SO_3 zerfällt.

Verhältnissmässig leicht soll man reines Pseudocumol vom Siedepunkte 166° nach Fittig und Jannasch[2]) erhalten, wenn man Bromxylol mit Jodmethyl und Natrium am Rückflusskühler vorsichtig erwärmt.

Beilstein und Kögler erhielten beim Bromiren des Pseudocumols glänzende Schuppen vom Schmelzp. 73°, dem Siedep. 230—240° und bezeichneten diesen Körper als symmetr. Brompseudocumol von der Stellung $\overset{1.}{CH_3}\ \overset{2.}{CH_3}\ \overset{4.}{CH_3}\ \overset{5.}{Br}$.

1869 wurde von Fittig und Laubinger[3]) bei der Einwirkung von Brom auf Pseudocumol in der Kälte ein Tribrompseudocumol vom Schmelzp. 225—226° isolirt. Sechszehn Jahre später, also im Jahre 1885 stellten Nölting und Baumann[4]) dasselbe Chlorpseudocumol, welches Beilstein und Kögler auf direktem Weg erhalten hatten, aus Pseudocumidin, salpetriger Säure und Kupferbromür nach Sandmeyer's Synthese dar.

Durch Erhitzen von v. Brompseudocumolsulfonsäure $\overset{1.}{CH_3}\ \overset{3.}{CH_3}\ \overset{4.}{CH_3}\ \overset{5.}{Br}\ \overset{2.}{SO_3H}$ mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 170° erhielt O. Jacobsen[5]) ein Jahr darauf ein isomeres Brompseudocumol in Form eines bei — 10° bis 15° noch flüssigen Oeles vom Siedep. 236—238° und der Constitution $\overset{1.}{C_6}\overset{3.}{H_2}\overset{4.}{(CH_3)_3}\overset{5.}{Br}$, also ein asymm. Brompseudocumol.

Kelbe und Pathe[6]) gewannen das im Kern letzt theoretisch mögliche benachbarte Brompseudocumol von der Stellung $\overset{1.}{C_6}\overset{3.}{H_2}\overset{4.}{CH_3}\ \overset{2.}{CH_3}\ \overset{6.}{CH_3}\ Br$, indem sie Brompseudocumolsulfonsäure $\overset{2.}{Br}\ \overset{1.}{SO_3H}$ mit Wasser auf 200—215° erwärmten.

Schramm stellte das im Kern[7]) und das in der Seiten-

---

[1]) B. B. 11, 1697.
[2]) Annal. d. Chemie 151, 286.
[3]) A. d. Chemie 151, 264.
[4]) B. B. 18, 1446.
[5]) B. B. 19, 1223.
[6]) B. B. 19, 1551.
[7]) B. B. 19, 217.

kette[1]) dibromirte Pseudocumol im selben Jahre dar. Ersteres aus Pseudocumol und Brom in der Kälte und im Dunkeln, sowie durch Bromiren des Monobrompseudocumols. Dieser Körper bildet lange, glänzende Nadeln, schmilzt bei 63,6°, siedet bei 293—294° und hat folgende Constitution: $C_6H_2\underset{1.}{CH_3}\underset{2.}{CH_3}\underset{5.}{CH_3}\underset{3.}{Br}\underset{6.}{Br}$.

Das Dibrompseudocumol oder Pseudocumylbromid $C_6H_2CH_3(CH_2Br)_2$ gewann Schramm, indem er das Gemisch von 2 Mol. Brom und 1 Mol. Pseudocumol der Einwirkung der Sonne überliess. Das Reaktionsprodukt krystallisirte aus Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln und schmolz bei 97°.

Hjelt und Gade[2]) modificirten das Verfahren und liessen Brom auf bis 150° erhitztes Pseudocumol einwirken. Das symm. Monobrompseudocumol, welches 1866 von Beilstein und Kögler aus Brom und Pseudocumol gewonnen worden war, wurde von Wallach und Heusler[3]) aus Pseudocumoldiazopiperidid mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

1. $C_6H_2(CH_3)_3-N=N-NC_5H_{10}+2\,HBr=C_6H_2Br(CH_3)_3+N_2+NHC_5H_{10}HBr.$
2. $C_6H_2(CH_3)_3-N=N-NC_5H_{10}+HBr+H_2O=C_6H_2(CH_3)_3OH+N_2+NHC_5H_{10}HBr.$

O. Jacobsen[4]) erhielt im Jahre 1886 das schon von Fittig und Laubinger erhaltene Tribrompseudocumol neben Dibrompseudocumolsulfonsäure, als er Schwefelsäurechlorhydrin auf Dibrompseudocumol einwirken liess.

Wie schon erwähnt, ist über Jod und Fluorderivate des Pseudocumols noch wenig berichtet worden. Wallach und Heusler[5]) gewannen das Jodpseudocumol $(\underset{1.}{CH_3}\underset{3.}{CH_3}\underset{4.}{CH_3}\underset{6.}{J})$ analog dem Brompseudocumol aus Pseudocumoldiazopiperidid und Jodwasserstoffsäure. Dasselbe bildet glänzende Schuppen, schmilzt bei 37° und siedet bei 256—258°.

Als Kürzel[6]) Schwefelsäure darauf einwirken liess, entstanden neben Jodpseudocumolsulfonsäure zwei isomere Dijodpseudocumole, von welchen das eine ein unter 0° fest wer-

---

[1]) B. B. 19, 218.
[2]) B. B. 19, 867.
[3]) A. d. Chemie 243. 231.
[4]) B. B. 19, 1222.
[5]) A. d. Chemie 243, 231.
[6]) B. B. 22, 1587.

dendes Oel, das andre ein in rhombischen Tafeln krystallisirender Körper vom Schmelzp. 73° war.

Fluorpseudocumol wurde von Wallach und Heusler auf die bekannte Art und Weise gewonnen und in jüngster Zeit auch so von A. Töhl[1]) dargestellt. Es ist ein bei Zimmertemperatur erstarrendes Oel vom Schmelzp. 26—27°, welches bei 172—175° siedet.

Was nun die Chlorsubstitutionsderivate des Pseudocumols anbelangt, so wurde zuerst von S. Haller aus Pseudocumidin, salpetriger Säure und Kupferchlorür nach Sandmeyers Synthese ein Chlorpseudocumol erhalten. Dasselbe krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 70—71°. Das Chloratom steht an Stelle der Amidogruppe des Pseudocumidins, folglich ist es ein symm. Chlorpseudocumol.

Wallach[2]) und Heusler gelangten zu demselben Körper nach der Methode der Einwirkung von Salzsäure auf Pseudocumoldiazopiperidid.

Gattermann[3]) modifizirte die Sandmeyersche Synthese, indem er zur salzsauern Diazolösung des Kohlenwasserstoffs Kupferoxyd zusetzen liess.

M. Franke[4]), welcher rauchende Schwefelsäure auf festes symm. Chlorpseudocumol einwirken liess, erhielt ein flüssiges Chlorpseudocumol, welchem er folgende Constitution zuschrieb: $C_6H_2\,\underset{1.}{CH_3}\,\underset{2.}{Cl}\,\underset{3.}{CH_3}\,\underset{4.}{CH_3}$. Er beschrieb es als ein gelbliches Oel vom Siedep. 206—210°.

A. Thöl[5]) hat vor Kurzem aus Chlordurol $(\underset{1.\,3.\,4.\,6.}{CH_3})_4\,\underset{2.}{Cl}$ mit Schwefelsäure ein flüssiges Chlortrimethylbenzol, wahrscheinlich Chlorpseudocumol $(\underset{1.}{CH_3}\,\underset{3.}{CH_3}\,\underset{4.}{CH_3}\,\underset{2.}{Cl})$ erhalten, welches mit dem von Franke dargestellten nicht übereinstimmt. Ich habe durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes, abgekühltes Pseudocumol zwei isomere Monochlorpseudocumole, ein Dichlor und das Trichlorpseudocumol erhalten.

Beim Einleiten von Chlor in siedendes Pseudocumol entstanden zwei verschiedene Chlorderivate. Das eine davon enthielt in einer Methylgruppe ein Chloratom, das andere enthielt zwei Atome Chlor in einer Methylgruppe. Das Pseudocumoldichlorid oder Xylalchlorid, wie ich letzteren Körper bezeichnen will, ähnelt in der Constitution also dem Benzalchlorid,

---

[1]) B. B. 25, 1525.
[2]) Annal. d. Chemie.
[3]) B. B. 23, 1218.
[4]) Dissertation Rostock.
[5]) B. B. 25, 1528.

weicht hingegen von dem in der Seitenkette dibromirten Pseudocumol oder Mesitylen wesentlich ab, da es die beiden Atome Chlor in einer Methylgruppe hat, während letztere die beiden Bromatome auf zwei Methylgruppen vertheilt enthalten. Den Beweis über die Richtigkeit dieser Behauptung werde ich in meiner Arbeit erbringen.

Aus Monochlorpseudocumidin gewann ich schliesslich durch Abspaltung der Amidogruppe ein Monochlorpseudocumol, welches mit dem bei Einwirkung von Chlor auf Pseudocumol in der Kälte und im Dunkeln erhaltenen identisch war. Ein Dichlorpseudocumidin lieferte mir auf dieselbe Weise ein Dichlorpseudocumol, dessen Identität, seinem niedrigen Schmelzp. nach zu urtheilen, mit dem aus Pseudocumol in der Kälte gewonnenen, nicht wahrscheinlich ist. —

Die am Schluss meiner Arbeit beigefügte Tabelle giebt eine Uebersicht über alle bis jetzt dargestellten Haloïdderivate der beiden bekannten Trimethylbenzole, des Pseudocumols und Mesitylens. —

Einwirkung von Chlor auf Pseudocumol in der Siedehitze.

Der erste Theil der Arbeit schliesst sich der Zeit nach den am Schlusse beschriebenen Versuchen zur Darstellung des Aldehyds aus dem Pseudocumol durch Einwirkung von Chromoxychlorid auf Pseudocumol an. Da ich zur Gewinnung grösserer Mengen von Xylylaldehyd mit sehr grossen Mengen Schwefelkohlenstoff zur Verdünnung des Chromoxychlorids und Pseudocumols hätte arbeiten müssen, so rieth mir mein Lehrer, Herr Professor Dr. A. Töhl, welchem ich die Zuertheilung dieser Arbeit verdanke, Pseudocumol in Siedehitze zu chloriren und durch Behandlung der dabei entstehenden Chloride mit oxydirenden Substanzen [$(NO_3)_2 Cu$, $(NO_3)_2 Pb$ oder H_2O] den Aldehyd des Pseudocumols darzustellen analog, wie man Benzaldehyd aus Benzyl oder Benzalchlorid gewinnt.

Der erste Theil meiner Aufgabe, die Darstellung der Chloride des Pseudocumols in der Seitenkette, glaubte ich leicht lösen zu können, da man ja ohne Schwierigkeiten beständige und konstant siedende Chloride des Toluols, Xylols und Mesitylens in der Seitenkette zu erhalten im Stande war. Ich habe nun, ausserordentlicher Schwierigkeiten und zeitraubender Versuche bei der Gewinnung dieser Chloride ungeachtet, in Erfahrung gebracht, dass das Pseudocumol beim Chloriren in Siedehitze nur sehr leicht sich zersetzende Chlorderivate liefert.

Behufs Darstellung des ersten Chlorderivates des Xylyl oder Pseudocumylchlorids leitete ich in 200,0 siedendes Pseudocumol, welches sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befand, eine berechnete Menge (57,5) trocknes Chlor bei Tageslicht ein.

Die Flüssigkeit bräunte sich nach und nach und wurde zur Vorprobe ein Theil davon der Destillation unterworfen. Hierbei zersetzte sich das Chlorid unter heftiger Entwicklung von Salzsäuredämpfen, in eine stark saure, grünlich missfarbige Flüssigkeit und eine im Fraktionskolben zurückbleibende, harzige Masse.

Fernere 200,0 Pseudocumol wurden nun im direkten Sonnenlicht bis auf auf etwa 150,0 erhitzt und Chlor nur auf die Dämpfe des Pseudocumols einwirken lassen. Die Reaction war eine so energische, dass unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohlenstoff ein Theil der Flüssigkeit verbrannte. Der fernere Verlauf der Einwirkung ging jedoch ruhig von statten. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit machte ich genau dieselben Erfahrungen, wie vorher.

Da sich durch das Verhalten des Xylylchlorids zur Genüge herausgestellt hatte, dass eine Destillation desselben im lufterfüllten Raume ohne seine vollständige Zersetzung unmöglich war, so versuchte ich es im luftverdünnten Raum bei 10—15 mm Druck fraktionirt zu destilliren. Hierbei machte sich ein sehr heftiges Stossen der Flüssigkeit bemerkbar, welches selbst dann nicht wesentlich nachliess, als ich Platinspiralen und Glascapillaren in den Destillationskolben einbrachte. Nunmehr liess ich eine ganz feine Capillare, die bis auf den Boden des Gefässes reichte, neben dem Thermometer ein. Vermittelst dieser Vorrichtung wurde mir das Fraktioniren der Flüssigkeit namhaft erleichtert. Nach mehrmaligem Fraktioniren des Chlorids erhielt ich sechs Fraktionen von folgenden Siedepunkten:

1.	50—65°	
2.	65—100°	
3.	100—102°	Hauptantheil
4.	110—115°	
5.	115—125°	
6.	125—130°	Hauptmasse

Das Chlorid kann man selbst im luftverdünnten Raume nicht nach Belieben oft fraktioniren, da sich hierbei höher siedende Chlorderivate zu bilden scheinen. Ich nahm eine ganz abnorme Siedepunkterhöhung wahr, wenn ich eine bestimmte Fraktion ein paar Mal mit Unterbrechung überdestilliren wollte. Die ersten vier Fraktionen waren und blieben klar und farblos, die letzteren bräunten sich im Laufe der Zeit etwas.

Chlorbestimmungen.

Die beiden Fraktionen von 100—102° und von 110—115°, welche den Hauptantheil des Destillats bildeten, wurden auf ihren Chlorgehalt untersucht und ergaben folgende Resultate:

1. Fraktion 100—102°.

Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Cl$

Substanzmenge: 0,1965	
Gefunden:	Berechnet:
0,178 $AgCl$	
0,0440 Cl	
22,40% Cl	23% Cl

2. Fraktion 110—115°.

Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Cl$.

Substanzmenge: 0,214	
Gefunden:	Berechnet:
0,204 $AgCl$	
0,0504 Cl	
23,5% Cl	23% Cl

Der Siedepunkt des Monochlorids wird demnach zwischen 100—115°, also bei etwa 108—109° liegen. Ein nochmaliges Fraktioniren der vereinigten beiden Fraktionen wollte ich, der leichten Zersetzlichkeit des Chlorids wegen, nicht vornehmen.

Das Xylylchlorid bildet eine stark lichtbrechende, anfangs farblose Flüssigkeit, welche, namentlich in Dampfform das Auge zu Thränen reizt, Geruchs- und Respirationsorgane angreift. Der Geruch erinnert zugleich an Pseudocumol und Benzylchlorid. Durch Lichteinfluss bräunt sich das Chlorid nach und nach.

In der letzten Fraktion von 125—130° vermuthete ich das Dichlorderivat des Pseudocumols und bestätigte sich meine Vermuthung.

Der zu niedrig gefundene Chlorgehalt weist darauf hin, dass der Siedep. des reinen, von Monochlorid freien Körpers noch höher liegen muss.

Chlorbestimmung.

Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2CHCl_2$

Substanzmenge	0,3651
Gefunden;	Berechnet:
$AgCl$ 0,4990	
Cl 0,1234	
%Cl 33,80	37,56%

Die Flüssigkeit hat in ihrem äussern Verhalten dieselben Eigenschaften, wie das Monochlorid.

Darstellung des Xylylalkohols $C_6H_3(CH_3)_2CH_2OH$ aus dem Xylylchlorid $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Cl$.

Um zum Alkohol des Pseudokumols aus dem Xylylchlorid zu gelangen, kochte ich nach J. Meuniers[1]) Vorschrift der Darstellung aromatischer Alkohole 20,0 des Chlorids mit einer Auflösung von 9,0 ausgetrocknetem kohlensauern Kali in 89,0 Wasser zwanzig Stunden lang am Rückflusskühler. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit Aether geschüttelt, letzterer mittels Scheidetrichter getrennt und mit Chlorcalcium zur Entwässerung stehen lassen. Nach Entfernung des Chlorcalciums wurde der Aether aus dem Wasserbad abdestillirt, und im Fraktionskolben hinterblieb der Alkohol. Durch den Geruch des Alkohols auf einen Gehalt desselben an noch unzersetztem Chlorid aufmerksam gemacht, unternahm ich eine Chlorbestimmung davon. Diese rechtfertigte meinen Verdacht, da ein Gehalt des Alkohols an Chlor von 1,1% konstatirt werden musste. Er wurde daher nochmals mit kohlensauerm Kali 10 Stunden lang gekocht und wie vorher behandelt. Nunmehr war der Alkohol vollkommen chlorfrei und stellte eine angenehm aromatisch riechende, fast farblose, lichtbrechende Flüssigkeit dar, die sich im luftverdünnten Raum unzersetzt fraktioniren liess. Im lufterfüllten Raum zersetzt sich der Alkohol bei der Destillation ebenso schnell und vollständig, wie die Chloride. Der Siedep. des Alkohols liegt bei einem Luftdruck von 10 mm bei 160—162°.

Verbrennungsanalyse des Xylylalkohols.
$C_6H_3(CH_3)_2CH_2OH$.

Substanzmenge: 0,218

Gefunden:	Berechnet:
78,89% C	79,41% C
9,31% H	8,82% H
11,80% O	11,77% O

Ortsbestimmung der Chloratome in den Methylgruppen des Pseudocumoldichlorids $C_9H_{10}Cl_2$ und Darstellung des Xylylaldehyds $C_6H_3(CH_3)_2CHO$ aus diesem Chlorid.

Das Dichlorid konnte die beiden Chloratome entweder in einer Methylgruppe oder auf zwei vertheilt enthalten. Beim Ersatz der Chloratome durch Hydroxylgruppen musste also entweder ein Glycol oder unter Austritt eines Moleküls Wasser ein Aldehyd entstehen.

---

[1]) Bl. 38. 159. 60.

Um Aufschluss über die Constitution des Dichlorids zu erhalten, wurde eine grössere Menge davon zweimal hintereinander im geschlossenen Rohr mit Wasser 3 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohrs hatte sich sein Inhalt wesentlich verändert, und an Stelle des scharfriechenden, leichtflüssigen Dichlorids schwamm auf der Oberfläche ein angenehm aromatisch riechendes, dickflüssiges Oel. Dasselbe wurde von der stark sauern, wässrigen Flüssigkeit getrennt, einige Male mit Wasser ausgeschüttelt, demselben durch Schütteln mit Aether entzogen und letzterer im Wasserbad abdestillirt. Das zurückgebliebene Oel löste sich zum grössten Theil in einer konzentrirten und frisch bereiteten Natriumbisulfitlösung.

Diese Lösung versetzte ich mit Natriumcarbonat im Ueberschuss und trieb mit Wasserdampf über. In der Vorlage sammelte sich ein milchiges Destillat an, in welchem grosse Oeltropfen umherschwammen. Dasselbe schüttelte ich wieder mit Aether aus, trocknete ihn über Chlorcalcium und verjagte denselben im Wasserbade. Im Fraktionskolben verblieb nach der Verdunstung des Aethers ein fast farbloses, aromatisches Oel, das die charakteristischen Aldehydreactionen gab und sich nunmehr mit Natriumbisulfit in wässriger Lösung leicht zu einer krystallinischen Verbindung vereinigte. Diese Verbindung lieferte nach nochmaliger Zersetzung mit Natriumcarbonat und Behandlung, wie früher, den reinen Xylylaldehyd, welchen ich schon durch Zersetzung der Verbindung mit Wasser erhielt, die beim Einwirken von CrO_2Cl_2 auf Pseudocumol entsteht.

Von den Aldehydreactionen machte ich folgende:

1. Schütteln des Aldehyds mit fuchsinschwefliger Säure: Auftreten der charakteristischen Violettfärbung.
2. Kochen des Aldehyds mit Silbernitratlösung unter Zufügung von wenig Ammoniak: Auftreten des zur sichern Erkennung der Aldehyde führenden Silberspiegels.
3. Verbindung des Aldehyds mit Natriumbisulfit.

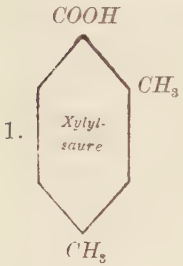
Hierdurch war also bewiesen, dass die beiden Chloratome des Xylalchlorids in einer Methylgruppe standen, da im andern Falle ein Glycol entstanden wäre.

Constitution des Xylylaldehyds.

$C_6H_3CH_3CH_3CHO$

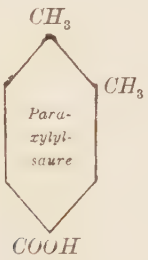
Zur Bestimmung der Stellung der Aldehydgruppe im Xylylaldehyd suchte ich durch Oxydation des Aldehyds zu bekannten Carbonsäuren zu gelangen. Da die zwei Methyl-

gruppen und Aldehydgruppe im Benzolring die Stellungen 1 : 2 : 4 einnehmen, so konnten theoretisch auch nur drei verschiedene Carbonsäuren entstehen, und zwar folgende:



1. Schmp. 126°

2. Schmp. 132°



3. Schmp. 163°.

Um zu einer Carbonsäure zu gelangen, wurden 10,0 des Aldehyds mit verdünnter Salpetersäure zwanzig Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Die gebildete Säure wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Filtrirpapier getrocknet und in einer konzentrirten Auflösung von kohlensaurem Natrium gelöst. Dieses Salz zersetzte ich wieder durch Zusatz von Salpetersäure, filtrirte die ausgeschiedene Carbonsäure ab, wusch mit wenig Wasser nach und suchte nun die Säure mit Wasserdampf überzutreiben. Hierbei ging der grösste Teil der Säure über, ein anderer Theil blieb im Destillationskolben zurück. Von dem übergegangenen Theil der Säure wurde das Kalksalz dargestellt und mittels Schwefelsäure zersetzt. Eine Bildung eines leicht und schwer löslichen Kalksalzes, der Xylyl- und Paraxylsäure, konnte ich nicht beobachten und habe auch nur eine Säure bekommen: die Xylylsäure.

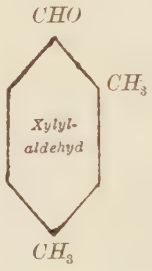
Letztere erhielt ich durch öfteres Umkrystallisiren der aus dem Kalksalze abgeschiedenen Säure aus heissem Wasser. Sie war in kaltem Wasser nur wenig, in heissem leichter, in heissem Alkohol sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 126 — 127°. Den im Destillationskolben

zurückgebliebenen Theil der Säure krystallisirte ich aus Alkohol um und erhielt beim langsamen Verdunsten desselben warzenartige Gebilde. Dieser Körper war in heissem Alkohol löslich.

Aus heissem Wasser schied er sich in flockigen Massen ab, und lag sein Schmelzp. bei 282°. Es war dies also durch Oxydation von Xylylsäure entstandene α-Xylidinsäure.

Die Aldehydgruppe des Xylylaldehyds kann also, da die Carboxylgruppe der daraus entstandenen Xylylsäure in 1. steht, auch nur daselbst stehen.

Der Xylylaldehyd hat demnach folgende Constitution:



Darstellung von Xylylaldehyd $C_6H_3\overset{4.}{C}H_3\overset{2.}{C}H_3\overset{1.}{C}HO$ aus Xylylmonochlorid.

Nunmehr versuchte ich, den Xylylaldehyd auch aus dem Xylylchlorid darzustellen und verfuhr, wie folgt. In einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 10,0 Xylylchlorid mit einer Lösung von salpeters. Kupferoxyd 24 Stunden lang gekocht, indem ich zum Schutze des Aldehyds vor Oxydation einen Kohlensäurestrom über das Niveau der Flüssigkeit streichen liess. Die Reaction verläuft, analog der Bildung des Benzaldehyds aus Benzylchlorid, in folgender Weise:

$$2\ C_6H_3(CH_3)_2CH_2Cl + (NO_3)_2Cu =$$
$$2\ C_6H_3(CH_3)_2CHO + CuCl_2 + 2\,NO_2H.$$

Nach der Einwirkung des salpetersauern Kupferoxyds auf das Chlorid wurde der gebildete Aldehyd an Natriumbisulfit gebunden, mit Soda zersetzt und dann zur Oxydation desselben geschritten. Ich erhielt hierbei wieder Xylylsäure neben Xylidinsäure als Oxydationsprodukt.

Der Aldehyd, welchen man aus dem Monochlorid des Pseudocumols erhält, ist also identisch mit dem durch Behandlung des Dichlorids mit Wasser darstellbaren.

Einwirkung des Chlors auf Pseudocumol in der Kälte unter Jodzusatz und im Dunkeln.

Nachdem ich über die Einwirkung des Chlors auf siedendes Pseudocumol zur Genüge aufgeklärt war, untersuchte ich nunmehr die Art und Weise der Chloreinwirkung auf den Kern des Pseudocumols.

Um zum Monochlorsubstitutionsderivat des Pseudocumols zu gelangen, wurden 400,0 mit Jod versetztes Pseudocumol unter Abkühlung und Ausschluss des Tageslichts mit einer berechneten Chlormenge gesättigt. Der chlorirte Kohlenwasserstoff wurde hierauf zur Befreiung von anhängender Chlorwasserstoffsäure und Jod mit Natronlauge und warmem Wasser öfters ausgeschüttelt, über Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Ich erhielt folgende Fraktionen:

1.	162—190°	flüssig
2.	190—200°	„
3.	200—205°	nach einiger Zeit kystallinisch werdend
4.	205—211°	
5.	211—215°	
6.	215—225°	
7.	225—235°	flüssig
8.	235—245°	zum grössten Theil fest werdend.

Die Fraktionen 3—6 wurden durch fünf- bis sechsmaliges Ausfrierenlassen und Absaugen des flüssigen Theils im Kältemischungstrichter vollständig vom festen, bei gewöhnlicher Temperatur im flüssigen Theil gelösten, krystallinischen Körper getrennt und dann nochmals fraktionirt. Der feste Antheil der letzten Fraktion von 235—245° besteht aus Dichlorpseudocumol vom Schmelzp. 76°.

Der Hauptantheil der Flüssigkeit ging nunmehr von 205—208° und von 208—211° über. Es wurden hiervon Chlorbestimmungen gemacht, welche mir zeigten, dass ich ein flüssiges Chlorpseudocumol vor mir hatte.

Der beim Ausfrieren des flüssigen Chlorpseudocumols gewonnene, feste, krystallinische Körper erwies sich ebenfalls als ein isomeres Chlorpseudocumol, welches identisch war mit dem von S. Haller[1]) aus Pseudocumidin (1 : 3 : 4 : 6) durch Austausch der Amidogruppe gegen Chlor nach der Sandmeyerschen Synthese dargestellten.

Das flüssige Chlorpseudocumol hat einen an Pseudo-

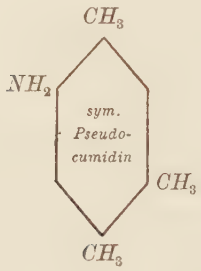
[1]) B. B. 18, 93.

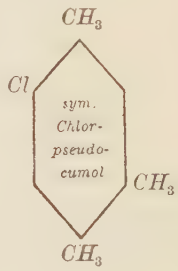
cumol erinnernden, angenehm aromatischen Geruch und siedet bei 205—208°. Das feste Monochlorpseudocumol krystallisirt aus Alkohol in feinen, perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 70—71°.

Da es mit dem aus Pseudocumidin, Kupferchlorür und salpetriger Säure gewonnenen identisch ist, so hat es die auf folgender Seite angegebene Constitution.

Constitution und Chlorbestimmung des festen Chlorpseudocumols aus Pseudocumol und Chlor in der Kälte.

Wenn man die Amidogruppe des Pseudocumidins, welche im Benzolring die Stellung 6 einnimmt, eliminirt und durch Chlor ersetzt, so tritt das Chlor an die Stelle der Amidogruppe, und wir erhalten das symmetr. Chlorpseudocumol (Haller) von der Stellung des Pseudocumidins.





Da nun das von mir dargestellte Chlorpseudocumol mit dem Haller'schen identisch ist, kann das Chloratom auch nur in 6 stehen, und kommt ihm folglich dieselbe Constitutionsformel wie diesem zu.

Chlorbestimmung des Chlorpseudocumols vom Schmelzp. 70—71°.

Berechnet für $C_2H_2Cl(CH_3)_3$

Substanzmenge: 0,576

Gefunden:	Berechnet:
AgCl. 0,5283	
Cl. 0,1307	
% *Cl.* 22,69	22,9%

Chlorbestimmung des flüssigen Chlorpseudocumols vom Siedepunkt 205—208°.

Berechnet für $C_6H_2Cl(CH_3)_3$

Substanzmenge: 0,3018	
Gefunden:	Berechnet:
$AgCl$ 0,2792	
Cl 0.0690	
% Cl 22,86	22,9

Constitutionsbestimmung des flüssigen Chlorpseudocumols vom Siedepunkt 205—208°.

$C_6 \underset{1.}{CH_3}\ \underset{3.}{CH_3}\ \underset{4.}{CH_3}\ H_2\ \underset{5.}{Cl}.$

Um die Stellung des Chlors im Chlorpseudocumol zu erfahren, ersetzte ich das Halogen, nach der bekannten Fittig'schen Synthese, durch eine Methylgruppe und gelangte zum asymm. Isodurol vom Siedep. 195°, Von diesem Kohlenwasserstoff stellte ich das Dibromderivat vom Schmp. 208°[1]) dar.

Durch Behandlung des Isodurols mit Salpeterschwefelsäure erhielt ich den Dinitrokörper[2]) vom Schmelzp. 156°.

Schliesslich suchte ich noch durch die Aminreaktion die Stellung des Chloratoms nachzuweisen und brachte in Erfahrung, dass dasselbe die Stellung 5 hat. Behufs dessen wurde der Dinitrokörper mit Zinn und Salzsäure reduzirt und hierdurch in Diamidochlorpseudocumol übergeführt.

Eine wässrige Lösung des Diamidochlorpseudocumols verhielt sich folgendermaassen:

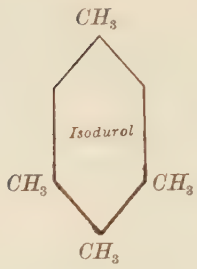
1. Mit Eisenchlorid entstand keine charakteristische Farbenreaktion oder ein Chinongeruch. Die beiden Amidogruppen konnten demnach weder in der ortho-, noch in der para-Stellung sein.
2. Mit salpetriger Säure färbte sich die Flüssigkeit gelbroth: Die beiden Amidogruppen befanden sich daher gegenseitig in der meta-Stellung.

Da nun die Stellen 1 : 3 : 4 durch Methylgruppen ersetzt sind, die Amidogruppen sich aber in der meta-Stellung, also 6 : 2 befinden, so bleibt für das Chlor nur die Stellung 5 übrig. Dasselbe ergiebt sich daraus, dass ich durch Ersatz des Chloratoms durch eine Methylgruppe Isodurol erhielt, welches folgende Constitution hat:

---

[1]) Schmelzp. d. Dibromprehnitols 210°.
„ „ Dibromisodurols 209°.

[2]) „ „ Dinitroprehnitols 178°.



Darstellung von Dichlor und Trichlorpseudocumol.

Beim Einleiten der zur Bildung von Dichlorpseudocumol erforderlichen Chlormenge in Pseudocumol erstarrt die Flüssigkeit nach und nach zu einer krystallinischen Masse, wobei sich das Chlorzuleitungsrohr leicht verstopft. Um diesem Uebelstand vorzubeugen, wurde ein Fraktionsrohr mit seinem weiten Ende in die Flüssigkeit eingetaucht und sich darin festgesetzt habende Theile öfters mit einem Draht entfernt.

Nachdem die Chlorirung vorüber war, schüttelte ich, wie früher, die halbflüssige Masse mit Natronlauge und warmem Wasser öfters aus, trennte durch Absaugen den flüssigen vom festen Theil und krystallisirte letzteren so lange aus Alkohol um, bis er einen constanten Schmelzpunkt hatte. Der flüssige Antheil wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium öfters bei einer Temperatur von — 12° ausgefroren und der hieraus abgeschiedene feste Theil mit dem andern vereinigt.

Ich erhielt nun nicht, wie ich erwartete, zum grössten Theil Dichlorpseudocumol, sondern hauptsächlich Trichlorpseudocumol. Beim Umkrystallisiren des letztern aus Alkohol fand sich in der Mutterlauge das sehr leicht lösliche Dichlorderivat vor. Da der Schmelzpunkt des Dichlorpseudocumols dem des Monochlorpseudocumols sehr nahe liegt, und ersteres in Nadeln, wie das Trichlorderivat krystallisirt, so entging mir anfangs seine Anwesenheit, da ich immer an Stelle des Dichlorpseudocumols ein Gemisch von Mono- und Trichlorkörper zu haben glaubte. Erst nachdem ich ein Dichlorpseudocumol aus Dichlorpseudocumidin durch Abspaltung der Amidogruppe erhalten hatte und mir dessen niedriger Schmelzpunkt bekannt wurde, suchte und fand ich — in der Mutterlauge des Trichlorpseudocumols — das Dichlorpseudocumol. Der flüssige Theil bei der Einwirkung des Chlors auf Pseudocumol erwies sich wieder als Monochlorpseudocumol.

Das Dichlorpseudocumol schmilzt bei 76°, ist in Alkohol

sehr leicht löslich und krystallisirt bei dessen langsamem Verdunsten in sehr langen, wachsweichen, spiessigen Nadeln. Seine Constitution konnte ich nicht ermitteln.

Chlorbestimmung.

Berechnet für $C_6HCl_2CH_3CH_3CH_3$

Substanzmenge: 0,255

Gefunden:	Berechnet:
$AgCl$ 0,386	
Cl 0,0957	
$\%\ Cl$ 37,90	37,56%

Das Trichlorpseudocumol krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln. Es schmilzt bei 209°. In kaltem Alkohol ist es sehr wenig und vollständig nur in siedendem Alkohol löslich.

Chlorbestimmung.

Berechnet für $C_6Cl_3CH_3CH_3CH_3$

Substanzmenge: 0,325

Gefunden:	Berechnet:
$AgCl$ 0,622	
Cl 0,1540	
$\%\ Cl$ 47,39	47,6%

Nitroderivate des symmetr. und asymmetr. Chlorpseudocumols.

Aus dem festen symmetrischen Chlorpseudocumol stellte ich mit rauchender Salpetersäure das Mononitroderivat und aus dem flüssigen asymmetrischen die Mononitroderivate und mit Salpeterschwefelsäure das Dinitroderivat dar.

Zur Darstellung des erstern empfiehlt es sich, die rauchende Salpetersäure auf eine Lösung des symmetr. Chlorpseudocumols in Petroläther einwirken zu lassen, da andernfalls viele sogenannte schmierige Produkte gebildet werden. Nach etwa sechsstündiger Einwirkung der Säure auf das Chlorpseudocumol verdünnt man mit Wasser, giesst zur Auflösung des Nitrokörpers noch eine genügende Menge Petroläther zu, trennt letzteren von der wässrigen Flüssigkeit und destillirt ihn im Wasserbade ab. Das zurückbleibende Nitro-

derivat wird dann mit schwacher Natronlauge gewaschen und und mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich das reine Mononitrochlorpseudocumol. Dieser Körper krystallisirt in langen gelblichen Nadeln, ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 80°.

Chlorbestimmung.

Substanzmenge: 0,1713
Berechnet für $C_6HClNO_2CH_3CH_3CH_3$

Gefunden:	Berechnet:
$AgCl$ 0,1230	
Cl 0,03043	
$\%_0 Cl$ 17,76	17,79%

Stickstoffbestimmung.

Substanzmenge: 0,2144
Berechnet bei 13° Cels. 758 mm Barometerstand
13,7 cc. N.

Gefunden:	Berechnet:
7,5% N	7,01% N.

Nitroderivate des asymmetr. Chlorpseudocumols.

$C_6 \underset{5.}{H} Cl \underset{1.}{NO_2} \underset{3.}{CH_3} \underset{4.}{CH_3} CH_3$

Behufs Darstellung der Nitroverbindung des Chlorpseudocumols wurden 15,0 dieser Flüssigkeit nach und nach in rauchende Salpetersäure eingetragen, öfters umgeschüttelt und einige Stunden sich selbst überlassen. Hierauf wurde wie bei der Darstellung des Nitroderivats aus dem symmetr. Chlorpseudocumol verfahren.

Eine Abkühlung bei der Reaktion der Salpetersäure auf das Chlorpseudocumol erwies sich als unnöthig.

Beim Umkrystallisiren der mit Wasserdampf übergetriebenen krystallinischen Masse erhielt ich zwei hinsichtlich ihres Schmelzpunktes und der physikalischen Eigenschaften von einander verschiedene Körper. Der eine davon bildete kleine, weissgelbe Nadeln, ähnelte dem Nitroderivat des festen Chlorpseudocumols und schmolz bei 81°. Leider konnte ich der geringen Ausbeute halber, diesen Körper nicht analysiren, halte ihn aber für ein Isomer des andern Nitrochlorpseudocumols, welches zugleich mit ihm entstand.

Der zweite Körper erwies sich als das Mononitroderivat des as. Chlorpseudocumols und bildete, aus Alkohol krystallisirt, lange wachsgelbe und wachsweiche, spiessige Nadeln, die sehr leicht verfilzten. Ihr Schmelzp. liegt bei 95°.

Chlorbestimmung.

Berechnet für $C_6 \underset{5.}{H}Cl\,NO_2\,\underset{1.}{CH_3}\,\underset{3.}{CH_3}\,\underset{4.}{CH_3}$

Substanzmenge: 0,2850

Gefunden:	Berechnet:
$AgCl$ 0,206	
Cl 0,05118	
$\%_0 Cl$ 17,96	17,79$\%_0$

Stickstoffbestimmung.

Berechnet bei 11° C. 760 mm Druck

Substanzmenge: 0,290

19 cc N

Gefunden:	Berechnet:
7,21$\%_0$	7,01$\%_0$

Um die Constitution dieser Nitrokörper, resp. die Stellung der Nitrogruppen zu erforschen, war es nöthig, die Chloratome zu eliminiren, da keine chlorhaltigen Nitroderivate des Pseudocumols bekannt sind. Nach Lellmanns [1]) Angaben soll dies keine Schwierigkeiten haben, wenn man die betreffenden Körper mit Natronlauge im Rohr mässig erhitzt.

Es wird hier allerdings vorausgesetzt, dass sich zwei Substituenten gegenüber in der ortho- oder para-Stellung befinden. Mir ist die Elimination der Chloratome und ihr Ersatz durch Hydroxylgruppen bei selbst tagelangem Kochen der Körper mit Natronlauge oder feuchtem Silberoxyd am Rückflusskühler nicht gelungen. Ein dreistündiges Erhitzen der Körper mit den genannten Entchlorungsmitteln im Rohr auf 150° führte ebensowenig zu einem Resultat.

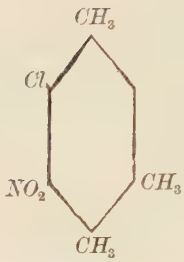
Somit war ich leider nicht im Stande, die Stellung der Nitrogruppen zu bestimmen. Ich hatte die Absicht, ein Nitropseudocumenol aus den Nitrochlorpseudocumolen darzustellen. Von den beiden von mir dargestellten Chlorpseudocumolen sind theoretisch vier Mononitroderivate möglich, wovon drei von mir gefunden und zwei analysirt worden sind.

Vom symmetrischen Chlorpseudocumol sind folgende möglich:

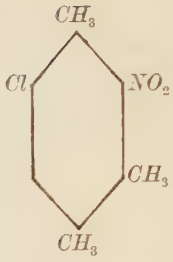
---

[1]) B. B. 17,2719.

1.

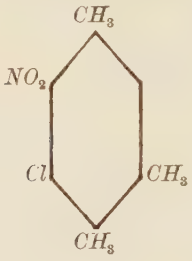


2.

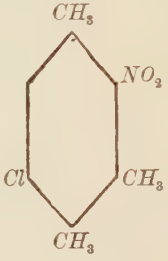


Vom asymmetr. Chlorpseudocumol sind theoretisch ebenfalls zwei Isomere darzustellen:

1.



2.



Dinitrochlorpseudocumol.

$C_6\,Cl\,NO_2\,NO_2\,CH_3\,CH_3\,CH_3$
5. 6. 2. 1. 3. 4.

Das Dinitrochlorpseudocumol bildet sich leicht und ohne irgendwelche schmierigen Nebenprodukte, wenn man das Chlorpseudocumol langsam zu einem Gemisch von zwei Theilen Schwefelsäure und einem Theil Salpetersäure zutropfen lässt. Es scheidet sich hierbei sofort ein fester Körper in körnigen Massen ab, welcher zerrieben, eine Nacht hindurch mit dem Säuregemisch in Berührung gelassen wurde. Am nächsten Tage goss ich die Masse behutsam in Eiswasser, filtrirte die Flüssigkeit ab, wusch das Dinitroprodukt mit Sodalösung und Wasser aus, trocknete es zwischen Fliesspapier und krystallisirte es aus Alkohol um. Ich erhielt einen Körper, welcher aus Alkohol in langen, weisslichgelben Nadeln krystallisirte und bei 169—170° schmolz. Es ist dasselbe Dinitroderivat welches M. Franke beim Nitriren des benachbarten Chlorpseudocumols erhalten hat. Der Schmelzp. 164° ist zu niedrig, da es mir gelang, Frankes Präparat durch Umkrystallisiren auf den Schmelzp. 169° (am gleichen Thermometer) zu bringen. Wie schon früher erwähnt, habe ich die beiden Nitrogruppen in der Metastellung gefunden

und mein Chlorpseudocumol infolgedessen als asymmetrisches bezeichnet. Ein mir von Professor Dr. Töhl übergebenes Chlorpseudocumol vom Siedep. 213°, das er bei der Umlagerung vom Chlordurol mit Schwefelsäure erhielt, lieferte ein Dinitroderivat, dessen Schmelzp. bei 173—174° lag. Das salzsaure Diamidochlorpseudocumol, hieraus dargestellt, zeigte wie das Franke'sche, dass sich die Nitrogruppen gegenseitig in der Orthostellung befanden, das Chlorpseudocumol also ein benachbartes sein musste.

Chlorbestimmung.

Berechnet für $C_6Cl(NO_2)_2(CH_3)_3$

Substanzmenge: 0,2142

Gefunden:	Berechnet:
$AgCl$ 0,1268	
Cl 0,03135	
$\%_0 Cl$ 14,63	14,51 $\%_0$

Stickstoffbestimmung.

Substanzmenge: 0,1470

bei 13° C. 770 mm Druck

15 cc N

Gefunden:	Berechnet:
11,54 $\%_0$ N	11,45 $\%_0$ N.

Einführung der Sulfonsäuregruppe in das as. Chlorpseudocumol.

40,0 Chlorpseudocumol wurden nach und nach mit einer berechneten Menge rauchender Schwefelsäure in einer mit Glasstopfen verschliessbaren Flasche zusammengeschüttelt. Es bildete sich sofort die Sulfonsäure in Form einer weisslichen schlammigen Masse. Nach zweistündiger Reaktion wurde dieselbe vorsichtig mit Eisstückchen versetzt und die überschüssige Schwefelsäure durch Absaugen der Sulfonsäure auf Asbestwolle und Trocknen auf einem Thonteller entfernt. Die Chlorpseudocumolsulfonsäure bildet glänzende Blättchen. Durch Kochen derselben mit Baryumcarbonat und Wasser erhielt ich, wie Franke, ein in Wasser schwer und ein darin sehr leicht lösliches Baryumsalz.

A. **Salze des schwer löslichen Baryumsalzes.**

Baryumsalz.

$$[C_6(CH_3)_3HClSO_3]_2Ba + H_2O$$

1. Krystallwasserbestimmung.

Gefunden;	Berechnet:
2,57%	2,89%

Das Baryumsalz verliert ausserodentlich schwer sein Krystallwasser, und ist es daher nöthig, um richtige Resultate zu erlangen, das Salz zehn Stunden lang im Platintiegel bei 180° zu trocknen.

Chlorbestimmung.

Substanzmenge: 0,3048

Gefunden:		Berechnet:
$AgCl$	0,1438	
Cl	0,03555	
%Cl	11,6	11,25%

Baryumbestimmung.

Substanzmenge: 0,3040

Gefunden:	Berechnet:
SO_4Ba 22,77%	SO_4Ba 22,68%

Natriumsalz.

$$C_6(CH_3)_3HClSO_3Na + H_2O.$$

Es wurde aus dem Baryumsalz mit schwefelsauerm Natrium gewonnen und ist in heissem Wasser beim Kochen löslich. Es krystallisirt in kleinen Nadeln.

Krystallwasserbestimmung.

Substanzmenge: 0,2074

Gefunden:	Berechnet:
6,41% H_2O	6,55% H_2O.

Natriumbestimmung.

Substanzmenge: 0,1940

Gefunden:	Berechnet:
8,7% Na	8,9% Na

Chlorbestimmung.

Substanzmenge: 0,2920

Gefunden:		Berechnet:
$AgCl$	0,1484	
Cl	0,03671	
%Cl	12,57	12,9%

Chlorpseudocumolsulfamid.

$C_6H(CH_3)_3ClSO_2NH_2$ 180° Schmelzp.

Dieses Salz wurde durch Verreiben des Natriumsalzes mit PCl_5 und Einbringen der Masse in konzentrirte Ammoniakflüssigkeit dargestellt. Der entstandene gelbliche Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Das Sulfamid krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in kleinen, zu Rosetten vereinten Nadeln, welche bei 180° schmelzen; Franke giebt den Schmelzp. um 3° zu niedrig an. Beim Verreiben des Barytsalzes mit PCl_5 und Eintragen in Salmiakgeist entsteht das Sulfamid nicht.

B. **Salze des leicht löslichen Baryumsalzes.**

Baryumsalz.

$[C_6H(CH_3)_3ClSO_3]_2Ba + 4\,H_2O$

Dieses Salz ist in Wasser so leicht wie Alkalien löslich und bildet warzenartige Massen aus Alkohol krystallisirt.

Krystallwasserbestimmung.

Substanzmenge: 0,284

Gefunden:	Berechnet:
10,90% H_2O	11,56% H_2O

Natriumsalz.

$C_6(CH_3)_3HClSO_3Na + 1^1/_2\,H_2O$

Das Natriumsalz krystallisirt in kleinen Nädelchen und ist weniger in Wasser löslich als dasselbe Salz der schwer löslichen Baryumverbindung.

Krystallwasserbestimmung.

Gefunden;	Berechnet:
8,18% H_2O	8,30% H_2O

Chlorpseudocumolsulfamid.

$C_6H(CH_3)_3ClSO_2NH_2$ 166° Schmelzp.

Auch diese Verbindung gewann ich durch Verreiben des Natriumsalzes der leicht löslichen Baryumverbindung mit PCl_5, nachheriges Eintragen des Gemisches in eine stark konzentrirte Ammoniakflüssigkeit und Auskrystallisiren des Niederschlags aus Alkohol.

Sein Schmelzp. liegt bei 166°. Es krystallisirt in kleinen spitzen Nadeln. —

Ueber die Einwirkung d s Chlors auf Acetpseudocumidin $C_6H_2(CH_3)_3C_2H_3ONH$.

Da ich nunmehr die Einwirkung von Chlor auf das Pseudocumol einer gründlichen Untersuchung unterworfen hatte, so lag es nahe, auch in Erfahrung zu bringen, in welcher Weise dieses Halogen auf das Pseudocumidin, das Amin des Pseudocumols, Wasserstoff substituirend, einwirke, und welches Chlorpseudocumol, nach Abspaltung der NH_2-gruppe, entstünde. Chlor, direkt auf eine Lösung dieses Salzes in einer von ihm nur wenig oder gar nicht berührten Flüssigkeit wirken zu lassen, schien mir unthunlich, da ja andere Amine niederer Kohlenwasserstoffe, ohne Schutz der Amidogruppe durch Einführung von Säureresten in dieselben und Zerstörung der ganzen Verbindung, nicht chlorirt werden können. Ich versuchte nun, ob schon die Verbindung des Pseudocumidins mit Salzsäure diesen Schutz verleihen könne, fand aber, dass beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung des salzsauern Pseudocumidins eine Zerstörung der Verbindung unter Bildung einer rothbraunen, sehr scharf aromatisch riechenden Flüssigkeit erfolgte.

Jetzt versuchte ich, durch Einführung der Acetylgruppe in die Amidogruppe zum Ziel zu gelangen und verfuhr folgendermaassen.

Darstellung des Acetpseudocumidins.

$C_6H_2(CH_3)_3NHC_2H_3O$.

500,0 Pseudocumidin vom Schmelzp. 62,0 wurden nach Edler's[1]) Angaben mit der anderthalbfachen Menge Eisessig in einem Kolben am Rückflusskühler 6—8 Stunden lang gekocht und die noch warme Flüssigkeit in einen grösseren Mörser ausgegossen, in dem sie nach einiger Zeit zu einem festen Krystallkuchen erstarrte. Durch Zerreiben und einmaliges Umkrystallisiren dieser Masse erhielt ich die Acetverbindung, das Acetpseudocumidin vom Schmelzp. 161°.

Da die Darstellung dieses Körpers auf die beschriebene Weise eine ziemlich zeitraubende Operation ist, so versuchte ich, denselben durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Pseudocumidin zu gewinnen. Ich rieb also 100,0 Pseudocumidin mit der berechneten Menge Acetylchlorid unter vorsichtigem Zugiessen des letzteren in einem Porzellanmörser zusammen. Das Acetylchlorid wirkt hierbei ausserordentlich

[1]) Rostocker Dissertation.

energisch auf das Amin unter Entwicklung grosser Mengen Chlorwasserstoff ein, so, dass man am besten im Freien arbeitet. Nach einmaligem Umkrystallisiren des Reaktionsprodukts aus Alkohol erhält man ebenfalls die reine, bei 161° schmelzende, Acetverbindung des Pseudocumidins.

Die Ausbeute, welche man hierbei erhält, ist eine gute zu nennen.

Chlorirung des Acetpseudocumidins.

Nachdem nun die Amidogruppe des Pseudocumidins durch die in sie eingeführte Acetylgruppe vor Einwirkung des Chlors geschützt war, stellte sich mir die Aufgabe entgegen, ein Lösungsmittel für das Acetcumidin zu finden, das gegen Chlor indifferent sein musste. Hierzu eignet sich am besten Tetrachlorkohlenstoff; da aber grössere Mengen hiervon schwer zu erlangen waren, so musste ich mich mit Chloroform begnügen, welches ich, unter Jodzusatz, bei seiner Siedetemperatur und Einwirkung des direkten Sonnenlichts vier Tage lang mit Chlor behandelte. Ein grosser Theil des Chloroforms war hierdurch in Tetrachlorkohlenstoff übergeführt und bot somit dem Chlor noch wenig Angriffspunkte, namentlich bei Einwirkung in der Kälte, dar.

Chloroform wird selbst in der Kälte und im Dunkeln von Chlor angegriffen. Dies geht auch daraus hervor, dass ich bei Einwirkung einer berechneten Menge Chlor auf eine Chloroformlösung des Acetpseudocumidins fast gar kein Chloracetpseudocumidin erhielt, während das Chloroform beim Abdestilliren grosse Mengen von Salzsäuredämpfen entwickelte. Auch mein mit Chlor behandeltes Chloroform entzog sich bei erneuter Einwirkung dieses Gases nicht der weitern Ueberführung in Tetrachlorkohlenstoff, sodass ich gezwungen war, je nach der Menge des Gehalts an Tetrachlorkohlenstoff mehr oder weniger Chlor, als die zur Bildung von Mono- oder Dichloracetpseudocumidin nöthige Quantität einzuleiten. Eine Entwicklung von Chlor aus Chlorkalk mit Salzsäure halte ich nicht für empfehlenswerth, da ich des Oeftern die Bemerkung machte, dass das Chlor stossweise auftritt und somit eine regelmässige Einwirkung auf den zu chlorirenden Körper, unmöglich macht. Aus den angegebenen Gründen entwickelte ich auch aus Manganhyperoxyd von bekanntem Mangangehalt ($87\%\ MnO_2$) mit Salzsäure die nöthige Menge Chlor. Ich leitete immer das Anderthalb- bis Zweifache des theoretisch nöthigen Chlors ein. 100,0 Acetpseudocumidin wurden demnach in einer genügenden Anzahl ccm chlorirten Chloroform

aufgelöst und, wie oben angegeben, chlorirt. Hierauf destillirte ich das Chloroform ab und löste den Rückstand in Alkohol auf. Die ausgeschiedenen Krystalle bestanden aus Monochloracetpseudocumidin und hatten nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen constanten Schmelzp. 212°.

Noch bemerken will ich, dass besonders bei Darstellung des Monochlorderivates eine Unmasse harziger Bestandtheile entstehen, aus welchen ich, trotz aller Mühe, kein Chloracetpseudocumidin zu isoliren im Stande war. Das Chloracetpseudocumidin bildet schwere, harte, säulenförmige Krystalle, welche, wie auch das Dichlorderivat, einen eigenthümlich scharfen, pfefferartigen Geruch haben. Es löst sich in warmem Alkohol und schmilzt bei 212°.

Chlorbestimmung.

Berechnet für $C_6(CH_3)_3 H\,Cl\,NHC_2H_3O$ (1. 4. 3. 2. 5. 6.)

Substanzmenge: 0,3150

Gefunden:		Berechnet:
$AgCl$	0,211	
Cl	0,0522	
$\%\,Cl$	16,60	16,82 $\%\,Cl$

Dichloracetpseudocumidin.

$C_6(CH_3)_3 Cl_2 NHC_2H_3O$ (1. 3. 4. 2. 5. 6.) 220° Schmelzp.

Dieses Salz wurde wie das vorige dargestellt, indem ich ebenfalls die doppelte Chlormenge, wie berechnet, auf das Acetpseudocumidin einwirken liess. Eine Verharzung des Körpers war hier viel weniger eingetreten, daher die Ausbeute eine wesentlich grössere, als beim Monochlorderivate, genannt werden kann.

Das Dichloracetpseudocumidin unterscheidet sich besonders durch sein geringes spec. Gewicht, sowie seine schwere Löslichkeit in Alkohol und Krystallform vom Monochloracetpseudocumidin. Es bildet federleichte, büschelartig angeordnete Nadeln, welche bei 220° schmelzen und sich nur in siedendem Alkohol lösen.

Ein aromatisch pfefferartiger Geruch ist auch diesem Körper eigen.

Chlorbestimmung.

Berechnet für $C_6(CH_3)_3Cl_2NHC_2H_3O$.

Substanzmenge: 0,2602

Gefunden:		Berechnet:
$AgCl$	0,3040	
Cl	0,07520	
$\%Cl$	28,90	28,86% Cl

Abspaltung der Acetylgruppen der Chloracetpseudocumidine.

Behufs Eliminirung der Acetylgruppe wurde ein Theil des Chloracetpseudocumidins mit alkoholischer Kalilauge fünf, sieben und zehn Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Da dies nicht den gewünschten Erfolg hatte, so setzte ich das Erhitzen drei Tage lang fort. Das Resultat war ebenfalls ungenügend, weil nur ein Theil der Acetverbindung seinen Essigsäurerest abgegeben hatte. Jetzt versuchte ich die Abspaltung mit Salzsäure im geschlossenen Rohr zu ermöglichen, und es erfolgte eine sehr glatte Reaktion. Je zwanzig Gramm meines Mono- und Dichloracetpseudocumidins wurden in vier schwer schmelzbaren Röhren vertheilt, mit dem doppelten Volumen Salzsäure vermischt, zugeschmolzen und im Schiessofen drei Stunden lang auf 170° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit und dem Erkalten der Röhren, sah man ihrem Inhalt schon äusserlich die gelungene Reaktion an.

Darstellung des Mono- und Dichlorpseudocumidins.

Zuvörderst suchte ich das Chlorpseudocumidin rein darzustellen und verfuhr folgendermaassen. Die im Rohre krystallinisch erstarrte Masse wurde in heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und zur Darstellung der freien Base mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und das Chlorpseudocumidin durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol daraus isolirt. Die salzsaure Verbindung dieses Körpers disociirt sich leicht beim Auflösen in heissem Wasser in freie Base und Salzsäure, sodass nur ein weiterer Zusatz von Säure eine Lösung der sich ölig abscheidenden Base bewirkt.

Eine Chlorbestimmung dieser Verbindung ergab infolgedessen 1,7% Chlor zu wenig, da einer theilweisen Zersetzung der Substanz beim Umkrystallisiren nicht vorzubeugen ist.

Aus heissem Alkohol krystallisirt das salzsaure Chlorpseudocumidin in röthlichen, rosettenartig angeordneten kleinen dicken Nadeln, aus heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure in feinen röthlichen, unter dem Mikroskop astartig verzweigt erscheinenden, Nadeln.

Chlorpseudocumidin.

$C_6(CH_3)_3 HClNH_2$
1. 3. 4. 2. 5. 6.

Die freie Base, das Chlorpseudocumidin, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach röthlichen Nadeln. Unter dem Mikroskop gesehen, erinnert die Anordnung derselben an Eisblumen der Fenster im Winter. In Aether, Petrolaether und Chloroform ist der Körper leicht löslich. Bei den beiden Chlorpseudocumidinen ist der schon bei ihren Acetverbindungen erwähnte balsamisch pfefferartige Geruch ebenfalls bemerkbar. Der Schmelzp. des Chlorpseudocumidins liegt zwischen 65—66°.

Chlorbestimmung.

Berechnet für $C_6(CH_3)_3 HClNH_2$

Substanzmenge: 0,270

Gefunden:		Berechnet:
$AgCl$	0,230	
Cl	0,0568	
$\%_0 Cl$	21,03	$21\%_0$ Cl

Dichlorpseudocumidin.

$C_6(CH_3)_3 Cl_2 NH_2$ Schmelzp. 174°.

Die Reindarstellung des Dichlorderivates des Pseudocumidins erfolgte auf dieselbe Weise, wie die des Monochlorpseudocumidins. Das salzsaure Salz ist beim Auflösen in heissem Wasser ebenfalls der Dissociation unterworfen und wurde daher von einer Chlorbestimmung abgesehen. Dichlorpseudocumidin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach bräunlichen, langen Spiessen, die in reinem Alkohol etwas weniger, als Chlorpseudocumidin löslich sind. In stark salzsäurehaltigem, heissen Wasser löst sich der Körper und krystallisirt daraus in schönen spitzen Nadeln. Sein Schmelzp. liegt bei 174°.

Chlorbestimmung.

Berechnet für $C_6(CH_3)_3 Cl_2 NH_2$
1. 3. 4. 2. 6. 5.

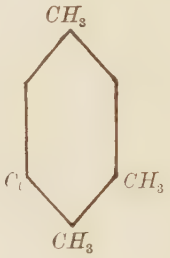
Substanzmenge: 0,320

Gefunden:		Berechnet:
$AgCl$	0,4472	
Cl	0,1106	
$\%\,Cl$	34,55	$34{,}80\%\,Cl.$

Abspaltung der Amidogruppen des Mono- und Dichlorpseudocumidins und Darstellung eines Mono- und Dichlorpseudocumols aus denselben.

Da mir verhältnissmässig kleine Mengen der Chlorpseudocumidine zur Verfügung standen, so machte ich einen Vorversuch mit der Abspaltung der Amidogruppe des Pseudocumidins. Zu diesem Zweck wurden 2.0 dieses Körpers in absolutem Alkohol gelöst, mit etwa dem Anderthalbfachen der berechneten Menge Amylnitrit versetzt und sechs Stunden lang am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt. Ein Theil der Flüssigkeit wurde sodann herausgenommen, Alkohol und unzersetztes Amylnitrit abdestillirt und das Rückständige mit Brom versetzt. Eine Bildung von Brompseudocumol konnte selbst unter dem Mikroskop nicht constatirt werden, sodass ich mich entschloss, auf anderm Wege zum Ziele zu gelangen. Ich verfuhr in folgender Weise: 4.0 Chlorpseudocumidin löste ich in absolutem Alkohol und leitete einige Zeit in die gut abgekühlte Lösung salpetrige Säure, die aus Stärkemehl und Salpetersäure entwickelt wurde, in mir genügend erschienener Menge ein. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf noch so lange am Rückflusskühler (2—3 Stunden) erhitzt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu erkennen war, der Alkohol, sowie das entstandene Aethylnitrit so weit abdestillirt, bis eine Entwicklung von salpetriger Säure eintrat und dann der Rückstand schnell mit destillirtem Wasser versetzt. Die ölig wässrige Flüssigkeit wurde jetzt in einen Kolben gebracht und das entstandene Chlorpseudocumol mit Wasserdampf übergetrieben. Es sammelte sich in der Vorlage ein Destillat an, welches stark milchig erschien und ein farbloses im Wasser untersinkendes Oel, das Chlorpseudocumol enthielt. Durch Schütteln mit Aether im Scheidetrichter entzog ich der wässrigen Flüssigkeit den Kohlenwasserstoff, trennte die ätherische Lösung von ihr und entwässerte den Aether mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhielt ich ein fast farbloses, nach Chlorpseudocumol riechendes Oel, welches bei 205—209° überging. Zur Ortsbestimmung des Chlors wurde das auf diese Weise gewonnene Chlorpseudocumol mit Salpetersäure in das Dinitroderivat übergeführt. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung

lag bei 169° und stimmte mit demjenigen des Dinitrochlorpseudocumols überein, das ich durch Nitriren des flüssigen, asymmetrischen Chlorpseudocumols (durch Einwirkung von Chlor auf Pseudocumol) erhalten hatte. Das aus Chlorpseudocumidin dargestellte Chlorpseudocumol ist infolgedessen mit dem aus Pseudocumol erhaltenen identisch und kommt ihm also folgende Formel zu:



Zur weiteren Bestätigung der Richtigkeit der Annahme, dass beide Chlorpseudocumole mit einander identisch sind, stellte ich, wie aus dem Dinitroderivat des Pseudocumolchlorpseudocumols aus demjenigen des Pseudocumidinchlorpseudocumols das Diamidochlorpseudocumol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dar und machte die Diaminreaktion. Eine wässrige Lösung des salzsauern Diamidochlorpseudocumols gab folgende Reaktionen:

1. Mit $FeCl_3$ nach einiger Zeit und sogleich beim gleichzeitigen Schütteln mit Luft eine prachtvolle, violette Farbe (wie MnO_4K). Diese Färbung tritt auch ohne $FeCl_3$ beim längern Einfluss des Lichtes auf die Lösung ein. Ein Geruch nach Chinon war nicht bemerkbar.

Durch Nichteintreten einer blutrothen Färbung und Fehlen des für Paradiamine charakteristischen Chinongeruchs war constatirt, dass die Verbindung weder ein Ortho noch ein Paradiamin war.

2. Mit Salpetersäure versetzt, färbte sich die Diaminlösung dauernd gelb bis gelbbraun. Ich hatte also eine Metadiaminverbindung vor mir, das heisst, die Amidogruppen dieses Salzes, resp. die Nitrogruppen der Dinitroverbindung stehen gegenseitig in Metastellung (6 : 2). Es bleibt wie bei der aus Pseudocumol dargestellten Verbindung für Cl nur die Stellung 5 übrig, da 1. 3. 4. Methylgruppen enthält.

Dichlorpseudocumol.

$C_6(CH_3)_3HCl_2$ Schmelzp. 73°.

Genau so, wie bei der Eliminirung der Amidogruppe aus dem Chlorpseudocumidin, verfuhr ich behufs Darstellung des Dichlorpseudocumols mit dem Dichlorpseudocumidin. Die Reaktion bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Dichlorpseudocumidin, sowie die bei Zersetzung der hierbei sich bildenden Diazoamidaverbindung durch absoluten Alkohol auftretende, verläuft in folgenden Phasen:

1. $C_6(CH_3)_3Cl_2NH_2 + HNO_2 + C_2H_5OH =$
   $C_6(CH_3)_3Cl_2N_2OH + C_2H_5OH + H_2O.$
2. $C_6(CH_3)_3Cl_2N_2OH + C_2H_5OH + H_2O =$
   $C_6(CH_3)_3Cl_2H + C_2H_4O + 2H_2O.$

Die diazotirte alkoholische Lösung wurde also wieder am Rückflusskühler bis zur vollständigen Zersetzung des Diazosalzes gekocht, Alkohol und Aethylnitrit abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das Dichlorpseudocumol mit Wasserdampf übergetrieben. Auf diese Weise erhielt ich in der Vorlage schöne, weisse Krystallmassen, welche ich aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirte. Das Dichlorpseudocumol schmilzt bei 73°, man erhält es aus Alkohol in langen Nadeln, aus verdünntem Alkohol in kleinen verfilzten Nädelchen, die sich leicht zu einer wachsweichen Masse zusammendrücken lassen.

Chlorbestimmung.

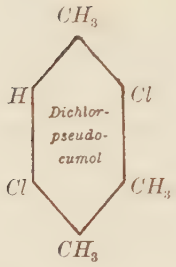
Berechnet für $C_6(CH_3)_3HCl_2$

Substanzmenge: 0,322

Gefunden:		Berechnet:
$AgCl$	0,4910	
Cl	0,1214	
$\%\ Cl$	37,70	37,56 %

Constitution des Dichlorpseudocumols.

Bei Einführung von zwei Atomen Chlor in das Pseudocumidin können dieselben nur die Stellung 5 und 2 einnehmen, da 1. 3. 4. von Methylgruppen, 6 von der Amidogruppe besetzt ist. Wird nun letztere gegen Wasserstoff vertauscht, so resultirt das Dichlorpseudocumol von der Formel:



Die Identität dieses Dichlorpseudocumols mit dem Dichlorpseudocumol des Pseudocumols konnte ich leider nicht nachweisen, da mir von letzterem zu wenig zur Verfügung stand.

Darstellung des Xylylaldehyds aus Pseudocumol und Chromoxychlorid.

Einleitung.

Ueber Einwirkung von Chromoxychlorid auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe hat zuerst A. Etard umfangreiche Versuche angestellt, die er 1881 in den Annales de Chimie et de Physique 5me serie, tome 22, 218 ausführlich bespricht.

Eingehend hat er folgende Verbindungen in ihrem Verhalten gegen Chromoxychlorid untersucht: „Toluol, Benzylchlorid, Parabromtoluol, Xylol, Aethylbenzol, Propylbenzol, Diaethylbenzol, Cymol, Benzol, Nitrobenzol, Nitrotoluol, Paradibrombenzol, und Phenol.“ [1]) Seine Untersuchungen erstreckten sich sodann noch auf Terpentinöl, Kohlenwasserstoffe der Fettreihe (Hexan), organische Säuren (Essigsäure), auf Anethol und hydroxylirte Verbindungen.

C. Haller[2]) untersuchte Anthracen und Carstanjen[3]) Toluol auf ihre Empfindlichkeit gegen das Chromoxychlorid. Kolbe that dies mit Metaisocymol[4]). 1885 hat schliesslich

[1]) B. B. C. 10. 736a 10. 496a 13, 929a
[2]) B. B. C. 10. 734a.
[3]) B. B. 13, 929a.
[4]) A. d. Chemie 210. 57—58.

G. Schüchner[1]) nochmals auf Cymol und Orthonitrotoluol diese Chromverbindungen einwirken lassen, da Paterno[2]) und Scichilone die Richtigkeit der Etard'schen Untersuchung hierauf in Abrede stellten.

Dieser Theil meiner Arbeit beschäftigt sich mit den Verbindungen, welche entstehen, wenn man CrO_2Cl_2 auf Pseudocumol und Hexamethylbenzol einwirken lässt.

Etard schreibt über die Einwirkung von Chromoxychlorid auf Kohlenwasserstoffe folgendes:

„Dans ces recherches je suis parti d'une idée préconçue qui etait basée sur l'activité chimique presque également grande du chlore et de l'oxygène renfermés dans le chlorure de chromyle: je pensai dès lors, que cet agent devait agir à la fois comme oxydant et comme chlorurant pour donner des corps oxychlorés."

Er nahm also an, dass die beiden Bestandtheile des CrO_2Cl_2, die Chromsäure und das Chlor sowohl oxydirend wie chlorirend auf die Kohlenwasserstoffe einwirken.

Ich kann diesem Gedanken nicht entgegentreten, da ich schon bei der Einwirkung des CrO_2Cl_2 auf Pseudocumol constatiren musste, dass der entstandene Aldehyd zum Theil chlorhaltig war, bei Einwirkung auf Hexamethylbenzol aber neben einem festen Aldehyd zwei Körper von hohem Chlorgehalt erhielt. Am Schluss seiner Abhandlung über die Resultate die er bei seinen Untersuchungen aufzuweisen hatte, ist er allerdings anderer Meinung und sagt:

L'acide chlorochromique transforme les groupes méthyles en rapport avec un noyau aromatique en groupe caractéristique des aldehydes et permet de faire la synthèse de ces dernières en partant directement d'un hydrocarbure. Attaquant noyaux aromatiques eux mémes, il donne naissance à de quinones."

Darstellung von Chromoxychlorid.

Da ich voraussichtlich grössere Mengen CrO_2Cl_2 zu meinen Versuchen brauchte und dessen Darstellung ganz abgesehen vom pecuniären Vortheil, recht interessant ist, so stellte ich mir dasselbe selbst dar. In kurzen Worten will

[1]) Dissertation Breslau.
[2]) Gaz. chim. ital. 1881, 1, 53.

ich hierauf zurückkommen. Es wurde eine in haselnussgrosse Stücke zerschlagene Schmelze von zwölf Theilen Kaliumbichromat und zehn Theilen Chlornatrium in einer geräumigen Retorte, die mit Vorstoss, langem Kühlrohr und tubulirter Vorlage mit Chlorcalciumrohr versehen war, vorsichtig mit einem Gemisch von 22 Theilen englischer und 11 Theilen rauchender Schwefelsäure zusammengebracht. Die Vorlage kühlte ich mit Eis ab. Unter allmählichem Erwärmen des Retorteninhalts trat unter Aufschäumen desselben die Reaktion ein, und das CrO_2Cl_2 destillirte tropfenweis über. Das Destillat wurde nochmals der Destillation unterworfen, ging bei 116° constant über und bildete eine blutrothe, stark an der Luft rauchende Flüssigkeit. Mit Wasser zersetzt sie sich in CrO_3 und HCl, man wendet daher Schwefelsäure im grossen Ueberschuss an, um das sich bei der Darstellung bildende Wasser zu absorbiren und somit der Einwirkung auf Chromoxychlorid zu entziehen. Zur Aufbewahrung wurde das Chromoxychlorid in Glasröhren gefüllt, die durch Zuschmelzen hermetisch verschlossen wurden. In Glasflaschen mit Glasstöpsel gefüllt, wird letzterer nach einiger Zeit förmlich eingekittet, (durch Zersetzung des Chromoxychlorids mit dem Wasserdampf der Luft) sodass beim Oeffnen des Gefässes stets dessen Verlust zu beklagen ist.

Einwirkung von Chromoxychlorid auf Toluol.

Bevor ich zur Lösung meiner eigentlichen Aufgabe schritt, und um die Einwirkung von CrO_2Cl_2 auf methylirte Kohlenwasserstoffe kennen zu lernen, liess ich eine zehnprocentige Lösung des Oxychlorids in Schwefelkohlenstoff auf eine ebensolche des Toluols einwirken. Der Zusatz des Oxychlorids zum Toluol geschah nur nach und nach in kleinen Portionen, da die Einwirkung im entgegengesetzten Fall so heftig wird, dass eine Explosion erfolgt. Ich liess die Temperatur des Gemisches daher nie über 30° steigen. Es empfiehlt sich auch, stets eine frisch bereitete Lösung von CrO_2Cl_2 in Schwefelkohlenstoff anzuwenden, weil ersteres nicht ohne Einwirkung auf letzteres zu sein scheint. Wie Etard angiebt, erhielt ich nach Vermischen der beiden Flüssigkeiten einen chokoladebraunen Niederschlag, welcher, mit Wasser zersetzt, Benzaldehyd gab, woraus ich durch Oxydation mit übermangansauerm Kali die Benzoesäure vom Schmelzp. 120° darstellte. Die Zusammensetzung des braunen Niederschlags ist nach genauerer Untersuchung folgende: $C_6H_5CH_3 2CrO_2Cl_2$. Es findet demnach eine einfache Addi-

tion von 2 Molek. CrO_2Cl_2 zu einem Molekel des Kohlenwasserstoffs statt.

Einwirkung von Chromoxychlorid auf Pseudocumol.

$C_6H_3(CH_3)_3$.
1. 3. 4.

Das Pseudocumol, welches ich von Kahlbaum bezogen hatte, siedete bei 162°—165°. Wie beim Toluol, so arbeitete ich auch hier mit zehnprocentigen Lösungen von Pseudocumol und Chromoxychlorid in Schwefelkohlenstoff. Unter Berücksichtigung der Vorsichtsmassregeln, die ich bei der Darstellung des Benzaldehyds aus Toluol beobachtete, wurde auch hier gearbeitet, sodass ich bei sorgfältigem Schutz der leicht entzündlichen Flüssigkeit vor ihrer Berührung mit einer Flamme keinen Unfall während der langen Zeit, in der ich mich mit diesen Flüssigkeiten beschäftigte, zu verzeichnen hatte. Ich brachte also zu einer Auflösung von 100,0 Pseudocumol in 900,0 CS_2 nach und nach eine solche von 225,0 Chromoxychlorid in 2000,0 Schwefelkohlenstoff. Wie erwartet, entstand nach kurzer Zeit ein dunkler Niederschlag, der Geruch nach Pseudocumol aber war gänzlich verschwunden. Zur bessern Abscheidung des Niederschlags wurde das Gefäss 48 Stunden lang bei Seite gestellt und hatte sich nach dieser Zeit derselbe vollständig abgesetzt, sodass die überstehende Schwefelkohlenstoffschicht ganz farblos war. Durch Absaugen des CS_2 vom Niederschlag in einem Trichter auf Asbest und Trocknen des Niederschlags in einer Porzellanschaale auf dem Wasserbade erhielt ich einen pulvrigen, chokoladebraunen, hygroskopischen Körper. Ich habe denselben nicht analysirt, nehme aber an, dass ihm eine analoge Zusammensetzung, wie den Verbindungen ähnlicher Kohlenwasserstoffe mit CrO_2Cl_2 zukommt, also

$$C_6H_3(CH_3)_3\,2\,CrO_2Cl_2.$$

Darstellung des Xylylaldehyds.

Der braune Niederschlag wurde nun unter Umrühren allmählich in Wasser eingetragen. Hierbei schied sich ein schweres, braunes Oel ab, welches mittels Scheidetrichter von der grünlichen, überstehenden Flüssigkeit getrennt und dann in einer Porzellanschaale auf dem Wasserbad zur Befreiung von anhängendem Schwefelkohlenstoff erwärmt wurde. Ich vereinigte es vorher noch mit dem Theil des Oels, der in Wasser gelöst und durch Ausziehen desselben mit Aether

zurückgewonnen worden war. Bei der Zersetzung des Niederschlags mit Wasser erfolgt eine Reaktion nach folgenden Gleichungen:

$$3[RCH_3\,2(CrO_2Cl)] + 3H_2O =$$
$$3RCHO + Cr_2Cl_6 + Cr_2OH_6 + 2CrO_3$$

Auch kann man dieselbe so formuliren:

$$3[RCH_3\,2(CrO_2Cl_2)] + 3H_2O =$$
$$3RCHO + 2Cr_2Cl_6 + 2CrO_3 + 6H_2O.$$

Das braune Oel, welches den charakteristischen Aldehydgeruch zeigte, wurde nun zur Reindarstellung des Aldehyds mit einer frisch bereiteten, konzentrirten Auflösung von Natriumbisulfit geschüttelt, um die bekannte Doppelverbindung zu erhalten. Dies gelang mir zuerst nicht, es hatte sich jedoch der grösste Theil des Oels, unter Ausscheidung einer harzigen Substanz, darin gelöst; denn eine Probe der Flüssigkeit gab mit konzentrirter Natriumcarbonatlösung eine stark milchige Trübung, die auf einer Ausscheidung des Aldehyds beruhte. Nach dem Abgiessen der Aldehydlösung vom Harzrückstand wurde dieselbe mit Natriumcarbonat versetzt und das Aldehyd im Dampfstrom übergetrieben. Das wässrige, stark milchige und mit einem am Boden des Sammelgefässes befindlichen Oelschicht versehene Destillat schüttelte ich mit Aether aus und erhielt nach dem Entwässern der ätherischen Lösung und Abdestilliren des Aethers ein farbloses, sehr angenehm aromatisch riechendes Oel, den Xylylaldehyd.

Als ich den Siedepunkt dieses Oeles im luftverdünnten Raume bestimmen wollte, ging dasselbe, unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen, über. Eine Chlorbestimmung ergab einen Gehalt an Chlor von 5,5% $_0$. Dies ist also ein Beweis dafür, dass CrO_2Cl_2 nicht allein oxydirend, sondern auch chlorirend auf Pseudocumol einwirkt. In welcher Weise letzteres geschieht, habe ich bei diesem Kohlenwasserstoff nicht ermitteln können; auch ist es mir gelungen, einen chlorfreien Aldehyd zu gewinnen. Der chlorhaltige Aldehyd wurde wiederum mit konzentrirter Natriumbisulfitlösung geschüttelt und erhielt ich nun eine krystallisirte Verbindung des Aldehyds mit Natriumbisulfit, aus der durch Zerlegung der regenerirte Aldehyd auf die schon angegebene Art und Weise völlig chlorfrei erhalten wurde. Reiner Xylylaldehyd bildet eine schwach gelbliche, ölartige Flüssigkeit von sehr angenehmen, an Brunnenkresse erinnernden Geruch, deren spec. Gewicht etwas höher wie das des Wassers ist. Er hat

alle Eigenschaften, die den Aldehyden im Allgemeinen zukommen, oxydirt sich also leicht an der Luft und giebt die charakteristischen Aldehydreaktionen.

Z. B. gab eine wässrige Aldehydlösung:

1. Mit fuchsinschwefliger Säure, eine Violettfärbung.
2. Mit salpeters. Silberlösung gekocht, nach Zusatz eines Tropfens Salmiakgeist, einen deutlichen Silberspiegel.
3. Fehling'sche Lösung wurde reducirt.
4. Der Aldehyd verband sich mit Natriumbisulfit zu einem krystallinischen Körper.
5. Mit Phenylhydrazin entsteht ebenfalls eine Verbindung.

Der Siedepunkt der Hauptmasse des Aldehyds im Kohlensäurestrom liegt bei 205—210°.

Ich erhielt bei fraktionirter Destillation im Kohlensäurestrom vier Fraktionen und zwar folgende:

1. 175—185°
2. 185—195°
3. 195—205°
4. 205—210° Hauptantheil.

Ein öfteres Fraktioniren und selbst in einer Kohlensäureatmosphäre, scheint der Xylylaldehyd ohne theilweise Oxydation nicht zu vertragen, da die Fraktion von 205—210° beim zweiten Fraktioniren erst bei 220—225° überging. Der Xylylaldehyd erstarrte selbst bei —18° nicht, er siedet bei 205—210°.

Verbrennungsanalyse des Xylylaldehyds.

Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2CHO$

Substanzmenge: 0,303

Gefunden:	Berechnet:
0,897 CO_2 =	
80,72% C.	80,59% C.
0,203 H_2O =	
7,44% H	7,46% H.

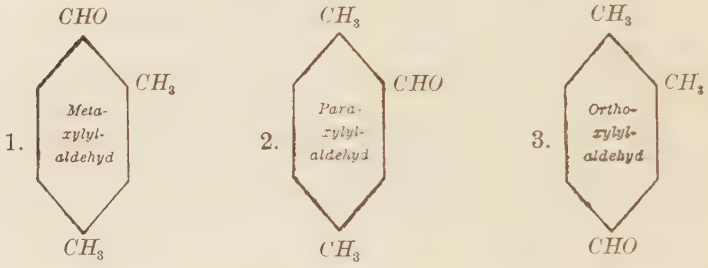
Durch diese Analyse war also bewiesen, dass dem Aldehyd die empirische Formel $C_6H_3(CH_3)_2CHO$ zukommt.

Constitutionsbestimmung des Aldehyds.

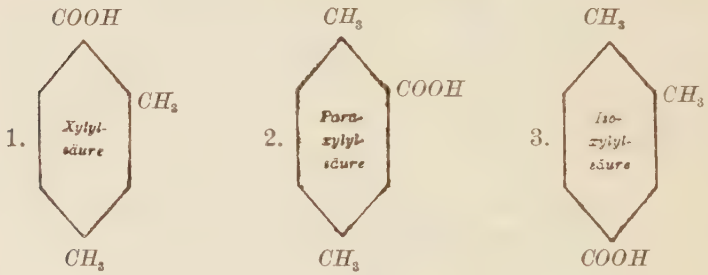
Um die Constitution des Aldehyds zu erfahren, also der in die Aldehydgruppe übergeführten Methylgruppe im Pseudocumol, wurden Oxydationsversuche angestellt. Wie ich im

ersten Theil meiner Arbeit bei Gelegenheit der Darstellung von Xylylaldehyd aus Xylyldichlorid schon erwähnte, kann die Aldehydgruppe nur eine der 3 Methylgruppen des Pseudocumols ersetzen, muss also eine der folgenden Stellungen einnehmen.

Bezeichnung in Bezug auf die gegenseitige Stellung der Methylgruppen:



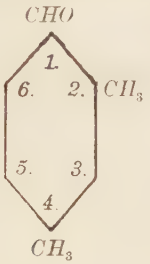
Bei der Ueberführung der Aldehyd in die Carboxylgruppe können nur entstehen: Xylyl-, Paraxylyl- und Isoxylylsäure.



Wäre mein Aldehyd von zwei oder drei Aldehyden ein Gemisch gewesen, so hätten bei der Oxydation auch zwei resp. drei von einander verschiedene Säuren entstehen müssen. Ich oxydirte nun einen Theil der niedrigsten, sowie von der höchsten Fraktion und auch ein Gemisch der vier Fraktionen mit einer berechneten Menge verdünnter Salpetersäure, bekam aber stets nur eine Säure: die Xylylsäure vom Schmelzp. 126° und nebenbei das Oxydationsprodukt derselben: die Xylidinsäure vom Schmelzp. 282°. Der aus Pseudocumol erhaltene Xylylaldehyd ist mit dem aus Xylyldichlorid dargestellten identisch und kann, da die gegenseitige Stellung der Methylgruppen die Metastellung ist, Metaxylylaldehyd genannt werden. Die Aldehydgruppe steht in 1. und zu den beiden

Methylgruppen in Ortho- bezugsweise Parastellung. Die Constitution ist also diese:

Metaxylylaldehyd.



Oxydation des Metaxylylaldehyds.

Wie ich schon flüchtig erwähnt, oxydirte ich den Aldehyd durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler, verfuhr also in derselben Weise, wie mit dem aus Xylyldichlorid erhaltenen. Die verschiedenen Aldehydfraktionen wurden 20 Stunden lang der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (1 : 5) ausgesetzt. Sämmtlicher Aldehyd war nach dieser Zeit verschwunden, und statt eines Oeles fand sich eine in Nadeln krystallisirte Säure vor. Letztere wurde von der Flüssigkeit getrennt und das Natriumsalz davon dargestellt. Das Natriumsalz zersetzte ich mit einer berechneten Menge verdünnter Salpetersäure, trennte die aus ihrer Verbindung ausgeschiedene Säure durch Filtration und trieb sie mit Wasserdampf über. Das wässrige Destillat zog ich mit Aether aus, verjagte denselben dann im Wasserbade und löste den Rückstand in heissem Wasser. Nach dem Erkalten der heissen Flüssigkeit krystallisirte die Xylylsäure aus und zeigte nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmelzp. 126°.

Im Destillationskolben befand sich ein Rückstand, aus dem ich wieder Xylidinsäure isolirte. Dieselbe bestand aus losen Blättchen und schmolz bei 282°.

Verbindung des Metaxylylaldehyds mit Natriumbisulfit.

Diese Verbindung bildet eine blättrig krystallinische, schneeweise, perlmutterartig glänzende Masse, die sich fettig anfühlte und in Wasser fast klar löslich war. Die wässrige Lösung wurde nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung, in

Folge der Ausscheidung des Aldehyds milchig getrübt. Die Formel für diese Verbindung ist folgende:

$$C_6H_3(CH_3)_2 . CH\begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}$$

Natriumbestimmung.

Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2CHOH$
SO_3Na

Substanzmenge: 0,092

Gefunden:		Berechnet:
saures schwefelsaures Natrium		
0,025 =		
Natrium	0,008098	
% Natrium	8,802	9,66%

Verbindung des Metaxylylaldehyds mit Phenylhydrazin.

$C_6H_3(CH_3)_2CH:N_2H-C_6H_5.$

Beim Zusammengiessen einer Lösung des Phenylhydrazins und Xylylaldehyds in Essigsäure entsteht die Phenylhydrazinverbindung des Aldehyds. Dieselbe bildet goldgelbe Blättchen, die an der Luft leicht roth werden und zerfliessen. Diese Verbindung ist leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Petroläther und Toluol löslich, in Essigsäure aber unlöslich. Die wässrige Lösung reducirt Fehling's Lösung. Schmelzp. und weitere Angaben kann ich über diesen Körper nicht machen, da er seiner grossen Hygroskopicität wegen kaum rein darstellbar zu sein scheint.

Einwirkung von Chromoxychlorid auf Hexamethylbenzol.

Nachdem ich durch einen Vorversuch constatirt hatte, dass eine Einwirkung von CrO_2Cl_2 auf Hexamethylbenzol stattfindet, liess ich wie beim Pseudocumol 10% Lösungen der beiden Körper in Wechselwirkung treten. Das von mir angewandte Hexamethylbenzol war im Rostocker Laboratorium unter Aufsicht des Herrn Professor Dr. Töhl dargestellt worden und schmolz bei 164°.

Ich löste 30,0 Hexamethylbenzol in 300,0 Schwefelkohlenstoff auf und versetzte diese Lösung nach und nach

mit einem Gemisch von 60.0 Chromoxychlorid und 600,0 Schwefelkohlenstoff.

Auch hier entstand ein dunkler Niederschlag, welcher nach dem Absetzenlassen vom Schwefelkohlenstoff durch Absaugen in einem Trichter auf Glaswolle und Trocknen des Niederschlags im Trockenschrank befreit wurde.

Der abgesogene Schwefelkohlenstoff wurde zur Untersuchung bei Seite gestellt, da ich bemerkt hatte, dass er grosse Mengen eines weissen Körpers gelöst enthielt.

Vom Schwefelkohlenstoff befreit, bildete der Niederschlag eine hellgraue, sehr hygroskopische Verbindung, welche beim Liegen an der Luft einen angenehmen, aldehydartigen Geruch verbreitete.

Darstellung des Pentamethylbenzaldehyds.

Beim langsamen Einbringen des Niederschlags in Wasser schied sich zum Unterschied von früheren Reaktionen statt eines Oeles, ein fester Körper am Boden des Gefässes ab. Damit die bei der Reaktion gebildete Chromsäure nicht oxydirend einwirke, setzte ich der Flüssigkeit eine genügende Menge wässriger schwefliger Säure zu.

Gleichung der Reaktionen.

$$3[C_6(CH_3)_5 2CrO_2Cl_2] + 3H_2O =$$
$$3C_6(CH_3)_5CHO + 2Cr_2Cl_6 + 2CrO_3 + 6H_2O.$$

Nunmehr wurde die wässrige Flüssigkeit zur Gewinnung des Aldehyds mit Aether ausgezogen, letzterer im Wasserbad abdestillirt und die zurückgebliebene harzige Masse mit Wasserdampf übergetrieben. Ich erhielt bei der Destillation:

1. Einen weissen, krystallinischen Körper.
2. Eine kleine Menge eines braunen aromatisch riechenden Oeles.

Der weisse Körper hatte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Toluol einen Schmelzpunkt von 150°, war leicht in Aether, Toluol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Alkohol und gar nicht in Wasser löslich. Er krystallisirt in glänzenden Blättchen und roch angenehm aromatisch.

Reaktionen des Körpers.

1. Mit fuchsinschwefliger Säure färbte sich eine Lösung davon intensiv violett.

2. Eine schwach ammoniakalische Silbernitratlösung wurde reducirt.
3. Mit Natriumbisulfit entstand eine krystallinische Verbindung.
4. Mit Phenylhydrazineisessiglösung gab das in Essigsäure gelöste Aldehyd eine Verbindung.

Der Schmelzpunkt desselben lag bei 150°.

Verbrennungsanalyse und Oxydationsversuche konnte ich leider Materialmangels wegen nicht ausführen; aus eben diesem Grunde musste eine weitere Untersuchung des braunen, bei der Destillation aufgetretenen Oeles unterbleiben. Der Körper kann also als Aldehyd des Hexamethylbenzols gelten.

Chlorkörper des Hexamethylbenzols.

Ich deutete schon früher ein Mal darauf hin, dass ich im vom Niederschlag abgesogenen Schwefelkohlenstoff einen weissen Körper gelöst fand.

Es stellte sich heraus, dass derselbe dem dritten Theil des angewandten Hexamethylbenzols entsprach. Ein nochmaliger Oxydationsversuch dieser Substanz mit CrO_2Cl_2 verändert dieselbe nicht. Ich isolirte hieraus zwei, hinsichtlich ihres Schmelzpunktes, wie ihres Chlorgehaltes von einander abweichende Körper.

Der eine von diesen beiden Körpern krystallisirte in Nadeln und schmolz bei 125°.

Eine Chlorbestimmung hiervon ergab bei Anwendung von nur 0,03 Substanz 28,3% Chlor, und würde dies einer Verbindung des Hexamethylbenzols entsprechen, welche 28,97% Chlor enthalten müsste.

Der zweite Körper krystallisirte in Rhomben und schmolz bei 148—150°.

Der Chlorgehalt betrug gegen 40%.

Es wäre dies also ein Trichlorhexamethylbenzol.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, am Schluss meiner Arbeit Herrn Professor Dr. A. Töhl, sowie Herrn Professor Dr. Michaëlis in Rostock für die mir während meiner praktischen Thätigkeit im Laboratorium geleistete Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

Druck von Hesse & Becker in Leipzig.

Halogenderivate des Pseudocumols und Mesitylens.

Pseudocumol (1:3:4).

Name	Constitution	Eigenschaft.	Schmp.	Siedep.	Darsteller	Darstellung	i. J.	Litteratur
					Fluor.			
Fluorpseudocumol	CH_3 1:3:4 Fl 6	bei Zimmertemp. erst. Oel	26° 27°	172° 174—175°	A. Töhl Wallach—Heussler	Aus Pseudocumoldiazopiperidid u. *HFl.*	1892 1888	B. 25. 1525. A. d. Ch. 243, 231.
					Chlor.			
Chlorpseudocumol	CH_3 Cl 1:3:4 : 6	Blättchen aus Alkohol	70—71°	—	S. Haller	NO_3H Pseudocumidin Kupferchlorür	1885	B. 18. 93.
do	1:3:4 : 6	„	„	—	Gattermann	NO_3H Pseudocumidin mit *HCl* und *CuO*	1890	B. 23. 1218.
do	„ „ „ „	„	„	—	Wallach und Heussler	Pseudocumidindiazopiperidid mit *HCl*	1888	A. d. Ch. 243, 231.
do	„ „ „ „	„	„	—	C. Strobel	Pseudocumol mit *Cl* i. d. Kälte (Jodzusatz)	1892	Schwz. ch. Monatsh.
as. do	1:3:4 : 5	flüssig	—	205—208°	C. Strobel	Chlorpseudocumidin unter Elimination der Amidogruppe	1892	„ „ „
v. do	1:3:4 : 2	„	—	206—210°	M. Franke	Symm. Chlorpseudocumol mit SO_4H_2	1891	B. 25.
as. do	1:3:4 : 5	„	—	205—208°	C. Strobel	Pseudocumol mit Chlor in der Kälte	1892	Schweiz. chem. Monatshefte
v. do	1:3:4 : 2	„	—	213°	A. Töhl	Chlordurol mit SO_4H_2 CH_3 (1) Cl (2) 1:3:4:6	1892	B. 25. 1528.
Dichlorpseudocumol	—	Nadeln aus Alkohol	76°	—	C. Strobel	Pseudocumol mit Chlor in der Kälte	1892	Schwz. ch. Monatsh.
do	—	lange Nadeln aus Alhohol	73°	—	C. Strobel	Dichlorpseudocumidin unter Abspaltung der Amidogruppe	1892	„ „ „
Trichlorpseudocumol	1:3:4:2:6	kl. verfilzte Nadeln a. Alk.	209°	—	C. Strobel	Pseudocumol mit *Cl* in d. Kälte u. im Dunklen	1892	„ „ „
w Chlorpseudocumol	$C_6H_2(CH_3)_2CH_2Cl$	flüssigz. Thränen reizend	—	15mm Druck 100—102°	C. Strobel	Pseudocumol mit *Cl* in Siedehitze	1892	„ „ „
w Dichlorpseudocumol	$(CH_3)_2CHCl_2$	„	—	do 125—130°	C. Strobel	desgl.	1892	„ „ „
					Brom.			
v. Brompseudocumol	CH_3 (1) Br (2) 1:3:4	flüssig	—	226—229°	Kelbe und Pathe	2 6 Brompseudocumolsulfonsäure mit Wasserdampf auf 200—215°	1886	B. 19. 1551.
as. do	1:3:4 : 5	bei —10—15° flüssig	—	236—238°	O. Jacobsen	5 2 Brompseudocumolsulfonsäure mit *HCl* auf 150°	1886	B. 19. 1223.
symm. do	1:2:4 : 5	glänzende Schuppen	73°	230—240°	Beilstein u. Kögler Nölting und Baumann	NO_2H, Pseudocumidin Kupferbromür	1866 1885	A. d. Ch. 137, 323. B. 18. 1446.
Dibrompseudocumol	1:2:5 : 3:6	lange, glatte, glänzende Nadeln	63,6°	293—294°	Schramm	Aus Pseudocumol u. 2 Mol. Br. im Dunkeln. Brpscumol und Brom	1886	B. 19. 217.
w_2	$(CH_2Br)_2$	feine, seidenglänzende Nadeln	97°	—	Schramm	Pseudocumol u. 2 Mol. Br. an d. Sonne	1886	B. 19. 218.
do			—	—	Hjelt u. Gade	Pseudocumol mit Br. bei 140°.	1886	B. 19. 867.
Tribrompseudocumol	1:3:4:2 : 56	sublimirbar	225° 233°	— —	Fittig und Laubinger Jacobsen	Brom und Pseudocumol Dibrompseudocumol mit SO_3HCl neben $C_9H_9Br_2SO_3H$	1869 1886	A. d. Ch. 151, 264. B. 19. 1222.
symm. Brompseudocumol	1:2:4 : 5	glänzende Schuppen	72°	—	Wallach und Heussler	Pseudocumoldiazopiperidid mit *HBr*	1888	A. d. Ch. 243, 231.
					Jod.			
Jodpseudocumol	CH_3 (1) J (6) 1:3:4 :	glänzende Schuppen	37°	256—358°	Wallach und Heussler	Pseudocumoldiazopiperidid mit *JH*	1888	A. d. Ch. 243, 231.
Dijodpseudocumol	—	unter 0° festes Oel	—	—	Kürzel	Jodpseudocumol mit SO_4H_2	1889	B. 22. 1587.
do	—	rhombische Tafeln	73°	—	Kürzel	desgl.	1889	B. 22. 1587.

Mesitylen (1:3:5)

Name	Constitution	Eigenschaft.	Schmp.	Siedep.	Darsteller	Darstellung	i. J.	Litteratur
					Fluor			
Fluormesitylen	CH_3 Fl 1:3:5:6	flüssig	—	171—172°	A. Töhl	Mesitylendiazopiperidid und *HFl.*	1892	B. 25. 1525.
					Chlor			
Clormesitylen	—	bei —20° noch flüssig	—	204—206°	Fittig, Hoogewerff	Trocknes Chlor auf kalt gehaltenes Mesitylen u. frakt. Krystallisation.	1869	A. d. Ch. 150. 323.
Dichlormesitylen	—	Prismen aus Alkohol	59°	243—244°	Fittig und Hoogewerff	desgl.	1869	„
Trichlormesitylen	—	lange, feine Nadeln	204—205°	sublimirt	Fittig und Hoogewerff	desgl. beim Erkalten a. Alkoholkrystallisirend	1869	„
w Chlormesitylen	$C_6H_3(CH_3)_2CH_2Cl$	Krystalle	41,5°	260—265°	Robinet	Einleiten v. Chl. in auf 215° erhitztes Mesitylen	1883	Bl. 40. 315.
w^2 Dichlormesitylen	$C_6H_3CH_3(CH_2Cl)_2$	Nadeln oder Blättchen	41,5°	260—265°	Robinet und Colson	Chlor in siedendes Mesitylen	1883	Bl. 40. 110.
w^2 Bromdichlormesitylen	$C_6H_2CH_3Br(CH_2Cl)_2$	—	75—76°	—	Colson	Aus dem Alkohol $C_6H_2BrCH_3(CH_2OH)_2$ mit Salzsäure	1885	A. ch. (6) 6. 101.
					Brom			
Brommesitylen	CH_3 (1) Br (2) 1:3:5	erstarrt im Kältegemisch	—1°	225°	Fittig und Storer Schramm	Aus Brom und kalt. Mesitylen im Dunkeln	1868 1886	A. d. Ch. 1476. B. 19. 212.
Dibrommesitylen	—	lange Nadeln	64°	176—278°	Schramm Süssenguth	desgl.	1886 1882	B. 19. 212. A. d. Ch. 215, 248.
Tribrommesitylen	—	kleine Nadeln aus Alkohol Prismen aus Benzol	224°	—	Henniges	desgl.	1882	J. 1882. 446.
w Brommesitylen	$(CH_3)_2CH_2Br$	lange Nadeln aus Aether	37,5° 38°	740 mm Druck 229—231°	Colson Wispek	Auf Mesitylen v. 135—140° 2/3 der theoret. Menge Brom einwirken lassen	1885 1883	A. ch. (6) 6. 91. Bl. 40. 110.
w^2 Dibrommesitylen	$CH_3(CH_2Br)_2$	längliche Prismen	66,4°	—	Colson Robinet, Colson	Sied. Mesitylen und Bromdampf $C_6H_3CH_3(CH_2OH)_2$ u. *HBr*	1885 1883	A. ch. (6) 6. 61. Bl. 40. 110.
p—w Dibrommesitylen	5. CH_3 3. CH_3 1. CH_2Br 4. Br	bei —19° noch flüssig beim Destiliren sich zersetzend	—	—	Schramm	Mesitylen und Brom an der Sonne	1886	Bl. 19. 213.
w^3 Tribrommesitylen	$(CH_2Br)_3$	Nadeln	94,5°	Vaccuum 210—220°	Colson	Mesitylen und Brom bei Siedehitze	1885	A. ch. (6) 6. 96.
w^2 Tribrommesitylen	$C_6H_2CH_3Br(CH_2Br)_2$	Krystalle	81°	—	Colson Colson	$C_6H_2BrCH_3(CH_2OH)_2$ u. *HBr* Brom auf Mesitylen	1885 1884	A. ch. (6) 101. Bl. 41. 362.
p—w² Tribrommesitylen	desgl.	sehr feine Nadeln	120—122°	—	Schramm	Aus *p—w* Dibrommesitylen u. Brom an der Sonne	1886	B. 19. 215.
					Jod			
Jodmesitylen	CH_3 J 1:3:5:2	stark lichtbrechende Krystalle	30,5°	248—250°	A. Töhl	1. Jod, Mesitylen u. *HgO.* 2. Salzs. Mesidin diazotirt u. durch *KaJ* in saurer Lösung *J* eingeführt	1892	B. 25. 1525.
Dijodmesitylen		lange hellgelbe Nadeln	82°	—	Eckel	Schwefelsäure auf Jodmesitylen	1892	B. 25.
Trijodmesitylen		gelbe Nadeln	208°	—	Eckel	desgl.	1892	B. 25.